

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.
BAND XLI.

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XLI.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SIEBENUNDSIEBZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG
DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN
H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON
G. WIEDEMANN.



LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

15
1277
PHYS

43154

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

Neue Folge. Band XLI.

Neuntes Heft.

	<u>Seite</u>
I. E. Warburg. Zur Theorie der galvanischen Polarisation, insbesondere der capillar-electrischen Erscheinungen . . .	1
II. F. Tegetmeier. Ueber die electrolytische Leitung des Glases und des Bergkrystalls.	18
III. F. Paschen. Eine Lösung des Problems der Tropfelectroden	42
IV. P. Cohn. Ueber Nachwirkungsänderungen des Widerstandes hartgezogener Drähte	71
V. F. Streintz und G. Neumann. Beiträge zur Theorie des Secundärelementes. (Zweite Mittheilung)	97
VI. J. Seyffart. Ueber eine Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion circular polarisirender Substanzen . .	113
VII. E. Lommel. Selbstschatten einer Flamme.	135
VIII. E. Mach und L. Mach. Ueber die Interferenz der Schallwellen von grosser Excursion	140
IX. E. Mach und P. Salcher. Optische Untersuchung der Luftstrahlen	144
X. F. Koláček. Die aërodynamischen Gleichungen und der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie	151
XI. P. Drude. Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. O. Wiener: „Stehende Lichtwellen und die Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes“	154

Geschlossen am 15. August 1890.

Zehntes Heft.

	<i>Seite</i>
I. J. Elster und H. Geitel. Ueber die Verwendung des Natriumamalgames zu lichtelectrischen Versuchen	162
II. J. Elster und H. Geitel. Ueber den hemmenden Einfluss des Magnetismus auf lichtelectrische Entladungen in verdünnten Gasen	166
III. F. Paschen. Electromotorische Kräfte an der Grenzfläche chemisch gleicher Salzlösungen von verschiedener Concentration	177
IV. F. Paschen. Eine Metallcontactpotentialdifferenz	186
V. L. Zehnder. Ueber den Einfluss von Dehnung und Torsion auf das magnetische Moment von Nickel- und Eisendrähten und über die gleichzeitig in diesen entstehenden electricen Ströme	210
VI. J. Trötsch. Ueber den Einfluss des Krystallwassers auf die electriche Leitungsfähigkeit von Salzlösungen	259
VII. W. Donle. Versuche über die Quermagnetisirung dünner Stahllamellen	288
VIII. E. Wiedemann. Optische Notizen: 1) Ueber die Farbe des Jodes, 2) Fluorescirende Dämpfe	299
IX. H. Kayser und C. Runge. Ueber die Spectren der Alkalien	302
X. W. C. Röntgen. Ueber die Dicke von cohärenten Oelschichten auf der Oberfläche des Wassers	321
XI. G. Stradling. Ueber 'sGravesande's Verfahren zur Bestimmung des Elasticitätsmoduls	330
XII. P. Gruner. Ueber die Homogeneität des Stahles	334
XIII. H. Ebert. Zur Frage nach der Beschaffenheit des Spectrums des Zodiakallichtes	339
XIV. H. Ebert. Ein Vorlesungsversuch aus dem Gebiete der physikalischen Geographie (Bildung der Schlammvulkane und der Mondringgebirge	351
XV. F. Auerbach. Ueber die von Kolbenluftpumpen erzeugte Luftverdünnung	364

Geschlossen am 15. September 1890.

Elftes Heft.

I. H. Hertz. Ueber die Grundgleichungen der Electrodynamik für bewegte Körper	369
II. J. Stefan. Ueber electriche Schwingungen in geraden Leitern	400

	Seite
III. J. Stefan. Ueber die Theorie der oscillatorischen Entladung	421
IV. K. Waitz. Ueber die Wellenlängen electrischer Schwingungen	435
V. Ferdinand Braun. Ueber Tropfelectroden	448
VI. K. Wesendonck. Ueber den Kathodenwiderstand	463
VII. Leo Arons. Beobachtungen an electrisch polarisirten Platinspiegeln	473
VIII. S. Kalischer. Ueber das Tönen des Telephons und über eine Erscheinung des remanenten Magnetismus	484
IX. Timoleon Argyropoulos. Oscillationen eines weissglühenden Platindrahtes durch wiederholte Stromunterbrechungen. Ein Vorlesungsversuch	503
X. A. Righi. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn W. Hallwachs	505
XI. H. E. J. G. du Bois und H. Rubens. Brechung und Dispersion des Lichtes in einigen Metallen	507
XII. O. Lehmann. Ueber krystallinische Flüssigkeiten	525
XIII. Eug. Blasius. Beitrag zur geometrischen Krystallographie	538
XIV. C. Christiansen. Die atmolytische Strömung der Gase	565
XV. B. Galitzine. Ueber das Dalton'sche Gesetz	588
XVI. Ferd. Braun. Ein Comparator für physikalische Zwecke	627
XVII. W. Negbaur. Ueber eine Methode zur Bestimmung von Drehungsmomenten, welche um eine verticale Axe wirken	631

Geschlossen am 15. October 1890.

Zwölftes Heft.

I. H. v. Helmholtz. Die Energie der Wogen und des Windes	641
II. G. de Metz. Ueber die Compressibilität der Oele und Colloide	663
III. O. Wiedeburg. Ueber die Hydrodiffusion	675
IV. W. Voigt. Bestimmung der Elasticitätsconstanten des brasilianischen Turmalines	712
V. J. Stefan. Ueber die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion	725
VI. J. Sahulka. Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme aus der Wärmeausstrahlung	748
VII. S. Kalischer. Ueber die geradlinige Ausbreitung des Schalles	756

	Seite
VIII. P. Drude. Ueber die Reflexion und Brechung ebener Schallwellen an der Grenze zweier isotroper mit innerer Reibung behafteter Medien	759
IX. B. Galitzine. Ueber das Dalton'sche Gesetz. (Fortsetzung)	770
X. F. Paschen. Ueber die Ausbildungszeit der electromotorischen Kraft Quecksilber Electrolyt	801
XI. A. Elsas. Ueber electriche Wellen in offenen Strombahnen	833
XII. E. Lecher. Eine Studie über electriche Resonanzerscheinungen	850
XIII. F. Himstedt. Ueber eine Methode, starke galvanische Ströme zu messen	871
XIV. A. Heydweiller. Ueber die galvanische Ausmessung langer Drahtspulen	876
XV. F. Uppenborn. Bemerkungen zu dem Verfahren von O. Tumlirz: Zur Bestimmung des Widerstandes einer galvanischen Säule	889
XVI. R. Mehmke. Graphische Tafel zur Bestimmung der Correction des Barometerstandes, welche bei der Reduction auf 0° wegen der Temperatúrausdehnung des Quecksilbers und des Maassstabes nöthig ist	892
XVII. E. Pfeiffer. Erwiderung auf Hrn. Ostwald's Kritik: „Ueber die veränderliche Leitfähigkeit des destillirten Wassers“ .	894
XVIII. F. Wolf. Erste Darstellung des künstlichen Ultramarins	898
XIX. F. Paschen. Ueber die Ausbildungszeit der electromotorischen Kraft Quecksilber Electrolyt. Nachtrag . . .	899
Namenregister	901

Geschlossen am 15. November 1890.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I.	P. Cohn.
„ II.	J. Seyffart.
„ III.	{ E. Mach und L. Mach. E. Mach und P. Salcher.
„ IV.	{ L. Zehnder.
„ V.	{ J. Sahulka, Fig. 1–2. F. Paschen, Fig. 3–12.
„ VI.	{
„ VII.	R. Mehmke.



1890.

ANNALEN

№ 9.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLI.

I. *Zur Theorie der galvanischen Polarisation,
insbesondere der capillar-electrischen Erscheinungen; von E. Warburg.*

§ 1. Senkt man in einen Electrolyten zwei gleiche metallische Electroden ein, zwischen welchen durch eine äussere electromotorische Kraft eine Potentialdifferenz aufrecht gehalten wird, so entsteht in vielen Fällen ein electricer Strom, nach Ablauf dessen das System, von schwachen Stromresten abgesehen, im electricen Gleichgewicht sich befindet. Es muss folglich durch jenen Strom, den Polarisationsstrom, eine electromotorische Kraft in der Zelle entstanden sein, welche der äusseren Potentialdifferenz das Gleichgewicht hält; die Electroden, an welchen man sich den Sitz dieser Kraft zu denken hat, heissen dann polarisirt.

Ueber die Entstehung dieser Kraft hat man verschiedene Theorien aufgestellt, von denen zwei hier verglichen werden sollen. Nach der einen bringt der Polarisationsstrom eine electrolytische Abscheidung von Ionen hervor und ändert dadurch die electromotorische Kraft zwischen den Electroden und dem Electrolyten: der Polarisationsstrom ist der Hauptsache nach ein Leitungsstrom. Nach der anderen Theorie werden im Polarisationsstrom die electricch geladenen Ionen, ohne sich von ihren Ladungen zu trennen, an die Trennungsflächen zwischen den Electroden und dem Electrolyten herangeführt; jene Ladungen verändern die Stärke der Doppelschichten, welche zur Erklärung der Potentialsprünge anzunehmen sind und damit die Grösse der letzteren: der Polarisationsstrom ist ein Ladungsstrom.

Dass beide Ursachen zusammenwirken und in einigen Fällen die eine, in anderen die andere vorwiegt, ist nicht ausgeschlossen.

Hr. H. v. Helmholtz¹⁾ hat die capillarelectrischen Erscheinungen unter der Annahme erklärt, dass der Polarisationsstrom hier ein Ladungsstrom sei, dadurch den von Hrn. Lippmann gefundenen Erscheinungen eine einfache Deutung gegeben und gezeigt, dass unter jener Annahme die bis zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Quecksilberfläche keine Potentialdifferenz gegen den Electrolyten haben kann. Daraus ergibt sich eine neuerdings vielfach verwerthete Methode, Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Electrolyten zu bestimmen.

Zweck vorliegender Mittheilung ist, zu zeigen, wie eine den Thatsachen entsprechende Theorie der capillar-electrischen Erscheinungen sich auch unter der Annahme bilden lässt, dass der die Quecksilberfläche polarisirende Strom der Hauptsache nach ein Leitungsstrom sei. Es ergibt sich, dass unter dieser Annahme die gemessenen Grössen zum Theil eine andere Deutung empfangen und dass die Folgerungen über die Potentialdifferenz zwischen Metallen und Electrolyten wegfallen.

Die Veranlassung zur Bildung dieser Theorie gaben mir Versuche, welche ich kürzlich in diesen Annalen veröffentlicht habe.²⁾

§ 2. Allen folgenden Betrachtungen lege ich eine Anordnung wie die des Lippmann'schen Capillarelectrometers zu Grunde, bei welcher also in einem Electrolyten (z. B. mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser) zwei Quecksilberelectroden, die eine H_0 mit sehr grosser Oberfläche, die andere H mit verhältnissmässig sehr kleiner Oberfläche s sich befinden; s ist veränderlich. Die Potentiale von H_0 und H seien durch V_0 und V bezeichnet; ihre Differenz $V_0 - V = y$ kann durch eine äussere electromotorische Kraft regulirt und an irgend einem Electrometer gemessen werden. Der Zustand

1) H. v. Helmholtz, Berl. Monatsber. 1881. p. 945; Wissenschaftl. Abhandl. I. 925 pp.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 321. 1889.

der grossen Oberfläche von H_0 kann unter diesen Umständen als unabhängig von y betrachtet werden. Druck und Temperatur mögen constant gehalten werden. Wir machen mit Hrn. Lippmann die Voraussetzung, dass der Zustand des Systems durch die unabhängigen Variabeln y und s völlig bestimmt sei und dass die Veränderungen von y und s auf umkehrbarem Wege erfolgen.

Bei einer solchen Veränderung wird im allgemeinen eine gewisse Electricitätsmenge durch die Zelle hindurchgehen, welche mit q bezeichnet und positiv gerechnet werden soll, wenn sie von H_0 nach H geht. Alle electricischen Grössen seien in absolutem electrostatischem Maass gemessen.

§ 3. Zunächst erlaube ich mir, die Entwicklungen der Herren Lippmann und H. v. Helmholtz kurz zu recapituliren.

Die frei verwandelbare Energie W , welche aufgewendet werden muss, um eine umkehrbare Zustandsänderung bei constanter Temperatur hervorzubringen, ist unabhängig von dem Wege, auf welchem die Zustandsänderung erfolgt.

Bedeutet nun σ die Constante der Oberflächenspannung für die Trennungsfläche von Quecksilber und Electrolyt, so ist:

$$(1) \quad dW = y dq + \sigma ds,$$

oder, wenn man mit Hrn. Lippmann setzt:

$$(2) \quad dq = X ds + s \cdot \frac{\partial X}{\partial y} \cdot dy,$$

$$(3) \quad dW = (Xy + \sigma) ds + y \cdot s \cdot \frac{\partial X}{\partial y} \cdot dy.$$

Aus der Forderung, dass dW vollständiges Differential in Bezug auf s und y sei, folgt:

$$(4) \quad X + \frac{\partial \sigma}{\partial y} = 0.$$

Soweit die Schlüsse des Hrn. Lippmann.¹⁾

§ 4. Die Potentialdifferenz $V_0 - V$ entsteht aus den Potentialsprüngen an den beiden Quecksilberoberflächen; solche Potentialsprünge erfordern nach Hrn. H. v. Helmholtz die Annahme electricischer Doppelschichten, deren eine

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 515. 1875.

Schicht hier im Quecksilber, deren andere im Electrolyten liegt. Seien h_0 und h die Dichtigkeiten der in das Quecksilber fallenden Schichten bei H_0 und H bezüglich, δ die Dicke der Doppelschichten, welche ich bei H_0 und H gleich annehme, F das Potential des Electrolyten. Dann ist:

$$(5) \quad V_0 - F = 4\pi h_0 \cdot \delta, \quad V - F = 4\pi h \cdot \delta, \quad y = 4\pi\delta(h_0 - h).$$

Wenn Electricität durch ein galvanisches Element hindurchgeschickt wird, so entsteht im Fall eines constanten Elements gar keine Aenderung der vorhandenen Doppelschichten. Im Fall eines polarisirbaren Elements entsteht eine solche Aenderung und die Annahme des Hrn. H. v. Helmholtz besteht nun darin, dass die ganze Electricitätsmenge dq , welche durch die beschriebene Anordnung hindurchgeht, als positive bez. negative Vergrößerung der Ladungen der Doppelschichten zum Vorschein kommt; dass also die Anordnung sich wie zwei hinter einander geschaltete Condensatoren verhält. Der Ausdruck dieser Annahme in Zeichen ist:

$$(6) \quad dq = -d(s \cdot h) = -h ds - s \cdot \frac{\partial h}{\partial y} \cdot dy,$$

woraus mittelst (2) und (4):

$$(7) \quad h = -X = \frac{\partial \sigma}{\partial y}.$$

σ als Function von y betrachtet hat nach Hrn. Lippmann's Messungen ein Maximum, für welches also $\partial \sigma / \partial y = 0$. Für den entsprechenden Werth von y , welcher durch y_1 bezeichnet werde, ist daher nach (7) $h = 0$ und nach (5) $V = F$, mithin:

$$(8) \quad y_1 = V_0 - F.$$

Auf Grund dieser Gleichung kann die Potentialdifferenz zwischen der Quecksilbermasse H_0 und dem Electrolyten gemessen werden.

Unabhängig von der Annahme (6) des Hrn. H. v. Helmholtz ergibt sich weiter die Folgerung, dass eine fortgesetzter Vergrößerung unterworfenen, isolirten Quecksilberoberfläche (Tropfelectrode) sich dem Zustande maximaler Oberflächenspannung nähern muss. Denn das Integral von (2), wenn $dq = 0$ gesetzt wird, ist $X \cdot s = \text{const.}$, sodass bei fortwährend wachsendem s X , daher nach (7) auch $\partial \sigma / \partial y$ sich der Null nähert.

Diese durch Hrn. A. König¹⁾ experimentell bestätigte Folgerung führt also unter Zuziehung der Annahme (6) zu einer zweiten Methode, $V_0 - F$ zu bestimmen. (Methode der Tropfelectroden).

Nach (5) und (7) ist:

$$(9) \quad \frac{\partial h}{\partial y} = -\frac{1}{4\pi\delta} = \frac{\partial^2\sigma}{\partial y^2}.$$

$\partial^2\sigma/\partial y^2$ findet Hr. Lippmann²⁾ aus seinen Messungen für schwefelsaures Wasser gleich einer constanten, d. h. von y unabhängigen Grösse $-\lambda$, aus deren numerischen Werth er mittelst (9) $\delta = 1/(35 \cdot 10^6)$ mm berechnet.

Alle Folgerungen (7) bis (9) fussen auf der Annahme (6). Lässt man diese fallen, so kann das Product $h \cdot \delta$ nicht mehr in seine Factoren zerlegt werden. Zur Erklärung des Potentialsprunges $V - F$ wird nur gefordert, dass jenes Product den durch (5) bestimmten Werth hat. Es könnte dann δ 1000mal grösser sein, als die von Hrn. Lippmann auf Grund von (6) berechnete Grösse, d. h. also $1/(35 \cdot 10^3)$ mm; dieser Werth würde, soweit ich sehe, mit bekannten That-sachen noch nicht in Widerspruch gerathen; die Energie der Doppelschicht $\frac{1}{2}(V - F)^2/4\pi\delta$, welche sich umgekehrt wie δ verhält, würde dann 1000mal kleiner werden.

Macht man daher die Annahme, dass der Polarisationsstrom der Hauptsache nach ein Leitungsstrom sei, so wird zwar die Deutung der Lippmann'schen Grösse λ eine andere, aber ein Widerspruch gegen beobachtete That-sachen tritt zunächst nicht hervor. Im Folgenden werde ich zu zeigen versuchen, dass eine auf die genannte Annahme gegründete Theorie der capillarelectrischen Erscheinungen möglich ist. Die theoretischen Grundlagen der Entwicklungen sind, wie ich nachträglich fand, vollständig enthalten in dem bekannten Werk von J. W. Gibbs³⁾, können daher auf Neuheit keinen Anspruch machen.

§ 5. Der lufthaltige Electrolyt, welcher das Quecksilber in der § 2 geschilderten Lippmann'schen Anordnung um-

1) H. v. Helmholtz, l. c. p. 936.

2) Lippmann, Journ. de phys. (2) 2. p. 116. 1883.

3) J. W. Gibbs, Transact. of the Connecticut. Acad. 3. p. 380 ff. p. 506. 1878.

spült, enthält, wie ich früher nachgewiesen habe¹⁾, Quecksilbersalz in Lösung, für den gewöhnlichen Fall, dass dieser Electrolyt verdünnte Schwefelsäure ist, verhältnissmässig viel. Es ist nun zunächst das Verhalten dieses Quecksilbersalzes an der Quecksilberoberfläche vor Eintritt der Polarisation zu untersuchen.

Die homogenen Massen des Quecksilbers und des Electrolyten denken wir uns voneinander getrennt durch eine nicht homogene Schicht von äusserst kleiner, aber endlicher Dicke²⁾, in welcher der Uebergang vom Quecksilber zum Electrolyten erfolgt. Durch ähnlich gelegene Punkte dieser Schicht denken wir uns eine Fläche Σ gelegt derart, dass die ganze Masse des vorhandenen Quecksilbers diejenige ist, welche sie wäre, wenn das Quecksilber mit seiner normalen Dichte bis an diese Fläche heranreichte. Wahrscheinlich erfolgt der Uebergang des Quecksilbers in den Electrolyten äusserst plötzlich, sodass die Dicke der Schicht, in welcher metallisches Quecksilber in variabler Dichte vorhanden ist, als verschwindend betrachtet werden kann. In der Nachbarschaft dieser Fläche Σ kann nun die Dichtigkeit des Quecksilbersalzes eine andere sein, als im homogenen Inneren. Wir drücken dies aus, indem wir die ganze Masse des vorhandenen Quecksilbersalzes M setzen:

$$(10) \quad M = \gamma \cdot v + \Gamma \cdot s.$$

Hier bedeutet γ die Dichte des Quecksilbersalzes im homogenen Inneren³⁾, v das Volumen des Electrolyten gerechnet bis Σ , Γ endlich eine Grösse, welche wir die Oberflächendichtigkeit des Quecksilbersalzes nennen und welche positiv oder negativ ist, je nachdem in der Nachbarschaft von Σ der Electrolyt reicher oder ärmer an Quecksilbersalz ist, als im Inneren.

Um Γ zu bestimmen denke man sich eine Quecksilbermasse mit veränderlicher Oberfläche s in einer Flüssigkeit,

1) Warburg, Wied. Ann. 38. p. 328. 1889.

2) Gibbs, l. c. p. 380 ff.

3) Der hier angenommene Gleichgewichtszustand wird zwar wegen der Langsamkeit der Diffusion erst nach sehr langer Zeit eintreten, praktisch aber dann erreicht sein, wenn die Quecksilberoberfläche ihre Eigenschaften nicht mehr merklich ändert.

welche das Quecksilbersalz mit der Volumendichte γ enthält. Druck und Temperatur mögen constant gehalten werden; γ und s können unabhängig voneinander geändert werden. Sei wieder W die Arbeit, welche man aufwenden muss, um eine umkehrbare Zustandsänderung herbeizuführen.

Wenn bei constantem s γ um $d\gamma$ wachsen soll, so muss die Masse des Salzes $(\partial(\gamma v + \Gamma s)/\partial\gamma) \cdot d\gamma$ in die Flüssigkeit eingeführt werden. Wenn bei constantem γ s um ds wächst, so muss die Masse Γds in die Flüssigkeit eingeführt werden.

Sei $F dm$ die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um die Masse des Salzes dm aus einem bestimmten Normalzustand in die Flüssigkeit mit gleichförmiger Verbreitung auf umkehrbarem Wege einzuführen, sodass Druck und Temperatur der Flüssigkeit dabei sich nicht ändern. Man hat dann:

$$dW = (F \cdot \Gamma + \sigma) ds + F \cdot \frac{\partial(\gamma v + \Gamma \cdot s)}{\partial\gamma} \cdot d\gamma,$$

woraus, da dW vollständiges Differential in Bezug auf s und γ ist, da ferner Γ, v, F nur von γ , nicht von s abhängig sind:

$$(11) \quad \frac{\partial(F \cdot \Gamma + \sigma)}{\partial\gamma} = F \cdot \frac{\partial\Gamma}{\partial\gamma} \quad \text{oder} \quad \Gamma \cdot \frac{\partial F}{\partial\gamma} + \frac{\partial\sigma}{\partial\gamma} = 0.$$

F hängt nur von Eigenschaften der Lösung, nicht von Eigenschaften der Trennungsschicht ab und kann berechnet werden, wenn Energie und Entropie der Lösung bekannt sind. Nach Hrn. Planck's¹⁾ Werthen dieser Grössen für verdünnte Lösungen ist $\partial F/\partial\gamma$ negativ, sodass Γ positiv wird, wenn $\partial\sigma/\partial\gamma$ negativ ist. Letzteres habe ich für schwach Quecksilbersalzhaltige Lösungen von MgSO_4 und KNO_3 durch den Versuch festgestellt²⁾. Der Entwicklung liegt die nicht unanfechtbare Annahme zu Grunde, dass das Quecksilbersalz, wenn es an der Oberfläche verdichtet wird, seine chemische Beschaffenheit nicht ändert.³⁾

§ 6. Es ist noch nöthig, folgende Frage zu beantworten. Seien $\Gamma_0, \gamma_0; \Gamma_1, \gamma_1$ Werthepaare dieser Grössen, welche für das Gleichgewicht zusammengehören. Während

1) Planck, Wied. Ann. 32. p. 488. 1887.

2) Warburg, Wied. Ann. 38. p. 336. 1889.

3) Die Behandlung eines Falles, in welchem Γ aus vorliegenden Daten berechnet werden kann, s. im Zusatz am Ende dieses Aufsatzes.

$\Gamma = \Gamma_1$ ist, habe γ den Werth γ_0 . Es werde auf umkehrbarem Wege bei constantem Druck und constanter Temperatur die Masse des Salzes δm von der Oberfläche ins Innere gebracht, es soll die dafür aufzuwendende Arbeit gefunden werden.

Dazu denke man sich, während $\Gamma = \Gamma_1$ bleibt, γ von γ_0 auf γ_1 gebracht. Sind m_0 und m_1 die γ_0 und γ_1 entsprechenden Massen des Salzes, so ist hierfür die Arbeit

$$\int_{m_0}^{m_1} F dm$$

erforderlich. Darauf werde δm von der Oberfläche ins Innere gebracht; dies ist eine umkehrbare Zustandsänderung, da Γ_1 der γ_1 fürs Gleichgewicht entsprechende Werth ist. Die aufzuwendende Arbeit beträgt $-p \cdot (\partial v / \partial m)_{\gamma_1} \cdot \delta m$. Endlich werde m von $m_1 + \delta m$ auf $m_0 + \delta m$ gebracht, wobei die Arbeit

$$\int_{m_1 + \delta m}^{m_0 + \delta m} F dm$$

aufzuwenden ist. Im ganzen ist foglich die Arbeit:

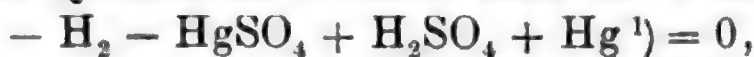
$$(12) \quad (F_0 - F_1) \delta m - p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial m} \right)_{\gamma_1} \cdot \delta m$$

erforderlich, um die fragliche Zustandsänderung zu bewirken, wo F_0 und F_1 die γ_0 und γ_1 entsprechenden Werthe von F sind.

§ 7. Wir kehren jetzt zurück zu der im § 2 geschilderten Lippmann'schen Anordnung, und zwar mögen sich zuerst die beiden Quecksilberoberflächen von H_0 und H im natürlichen Zustand befinden, was erreicht wird, wenn beide leitend verbunden werden.

Wenn nunmehr durch Einschaltung einer äusseren electromotorischen Kraft y zwischen H_0 und H Electricität von H_0 nach H durch die Zelle geschickt wird, so nehme ich an, dass der dabei stattfindende Strom bis auf einen nicht zu berücksichtigenden Theil ein Leitungsstrom sei; dass dieser Leitungsstrom, da die Dichtigkeit des Quecksilbersalzes in der Lösung sehr klein ist gegen die Dichtigkeit der H_2SO_4 , bis auf einen verschwindenden Theil die letztere durchfliesst und daher primär an der Kathode H_2 abscheidet. Ich nehme

weiter an, dass dieser H_2 secundär auf das an der Kathode verdichtete Quecksilbersalz einwirkt und zwar dasselbe zu metallischem Quecksilber reducirt nach der Formel:



und dass das an der Anode frei werdende SO_4 neues Salz bildet nach der Formel:



Diese Veränderung, welche der Strom in der Zelle hervorbringt, kommt also darauf hinaus, dass Quecksilbersalz von der Kathode an die Anode geschafft wird. Eine merkliche Aenderung der Dichtigkeit Γ des condensirten Salzes findet dabei, weil die Oberfläche von H_0 sehr gross gegen die von H ist, nur an letzterer, der Kathode statt.

§ 8. Der Zusammenhang zwischen dieser Aenderung von Γ und der electromotorischen Kraft der Polarisation ergibt sich aus der Lippmann'schen Gleichung (1) p. 3:

$$(1) \quad dW = y dq + \sigma ds.$$

In dieser Gleichung ist angenommen, dass durch die Polarisation eine Volumenänderung nicht stattfindet, was nach der im vorigen Paragraphen aufgestellten Ansicht über die durch den Strom bewirkte Veränderung zutrifft.

Es folgt also aus (1):

$$(13) \quad y = \frac{\partial W}{\partial q}.$$

Um dW zu finden, bemerke man, dass durch die Strommenge dq die Salzmenge αdq , wenn α das electrochemische Aequivalent des Quecksilbersalzes bedeutet, von der Kathoden- an die Anodenoberfläche übergeführt wird. Man denke sich diese Zustandsänderung so bewerkstelligt, dass die Menge des Salzes αdq bei H von der Oberfläche ins Innere, bei H_0 aus dem Inneren an die Oberfläche gebracht wird. Dafür hat man, wenn man mit Γ_0 und Γ die Oberflächendichtigkeiten des Salzes bei H_0 und H , mit γ_0 und γ die Volumendichtigkeiten des Salzes im Electrolyten, welche Γ_0 und Γ

1) Weder im allerersten Anfang der Polarisation, so lange also noch gar kein H_2 vorhanden ist, noch in einem späten Stadium, in welchem die Oberflächendichte Γ des Quecksilbersalzes sehr klein geworden ist, wird diese Reaction stattfinden. Diese Stadien der Polarisation liegen daher ausserhalb der folgenden Betrachtungen.

fürs Gleichgewicht entsprechen, endlich mit F_0 und F die γ_0 und γ entsprechenden Werthe dieser Grösse bezeichnet, nach § 6:

$$(14) \quad dW = (F_0 - F) \cdot \alpha dq.$$

Denn γ_0 ist die wahre Dichte des Salzes im Electrolyten und die Oberflächenschicht von der Dichte Γ_0 mit γ_0 im Gleichgewicht. Der directe Transport der Salzmenge αdq aus dem Inneren an die Oberfläche ist also bei H_0 ein umkehrbarer Vorgang und bedingt keine andere Arbeitsleistung, als die durch $-p dv$ ausgedrückte; die von den Volumenänderungen herrührenden Arbeiten heben sich aber im ganzen auf.

Aus (13) und (14) folgt für die Potentialdifferenz y , welche der Kraft der Polarisation das Gleichgewicht hält, also ihr entgegengesetzt gleich ist:

$$(15) \quad y = \alpha (F_0 - F).$$

§ 9. Der vorstehende Ausdruck für y hat eine einfache Bedeutung, wie sich aus folgender Betrachtung ergibt.

Man denke sich in zwei verschiedenen Gefässen über Quecksilberelectroden H_0 und H den Electrolyten H_2SO_4 in wässriger Lösung mit verschiedenem Gehalt an Quecksilbersalz, also mit den Volumendichtigkeiten γ_0 und γ , und das Quecksilbersalz an den Oberflächen von H_0 und H mit den dem Gleichgewicht entsprechenden Werthen Γ_0 und Γ vorhanden; ferner beide Gefässe durch einen mit einem der Electrolyte gefüllten Heber verbunden. Nimmt man die Dichtigkeiten γ_0 und γ sehr klein gegen die Dichtigkeit der H_2SO_4 im Electrolyten an, so hat man genau den Fall der von mir beschriebenen Luftelemente.¹⁾ Das Concentrationsverhältniss γ_0/γ gibt dieser Zelle eine electromotorische Kraft, welcher eine nach (13) zu berechnende Potentialdifferenz y' das Gleichgewicht hält. Geht nämlich die Electricitätsmenge dq von H_0 nach H , so wird die Menge αdq auf der Oberfläche condensirten Quecksilbersalzes von H nach H_0 geschafft; für dW ist der dieser Zustandsänderung entsprechende Arbeitsaufwand zu setzen. Diese Zustandsänderung denke man sich so bewerkstelligt, dass die Salzmenge αdq bei H

1) Warburg. l. c. p. 328.

von der Oberfläche ins Innere, dann aus dem Inneren der Lösung γ in das Innere der Lösung γ_0 geschafft und aus dem Inneren dieser an die Oberfläche von H_0 gebracht wird, alles auf umkehrbarem Wege. Die dazu erforderliche Arbeitsleistung reducirt sich auf die, bei welcher die Salzmenge αdq aus der Dichte γ in die γ_0 übergeführt wird, und welche $(F_0 - F) \cdot \alpha dq$ ist. Mithin ist:

$$(16) \quad y' = \alpha \cdot (F_0 - F).$$

Durch Vergleichung von (15) und (16) ergibt sich, dass die electromotorische Kraft der polarisirten Zelle die eines Concentrationsstromes mit dem Concentrationsverhältniss γ_0/γ ist, wo γ_0 und γ die den Oberflächendichten Γ_0 und Γ fürs Gleichgewicht entsprechenden Werthe sind. In diesem Sinne bitte ich es zu verstehen, wenn p. 333 meiner früheren Mittheilung gesagt ist, ein Theil des Polarisationsstroms sei jedenfalls ein Concentrationsstrom.

Setzt man in (16) für F_0 und F die aus dem Planck'schen Ausdruck der Energie und Entropie verdünnter Lösungen sich ergebenden Werthe ein, so entsteht der Ausdruck V für die electromotorische Kraft des Luftelements p. 330 meiner früheren Mittheilung.

§ 10. Sieht man in (15) Γ als veränderlich an und beachtet, dass F Function von dem Γ für das Gleichgewicht entsprechenden Werth γ , folglich auch Function von Γ ist, so wird:

$$dy = -\alpha dF.$$

Nach (11): $\Gamma dF + d\sigma = 0$,
woraus durch Elimination von dF :

$$\Gamma dy = \alpha d\sigma \text{ oder}$$

$$(17) \quad \frac{\partial \sigma}{\partial y} = \frac{\Gamma}{\alpha}$$

die Gleichung (690) der Abhandlung von Gibbs, in welcher nur Γ auf einen anderen Stoff, nämlich H_2 , bezogen ist.

Nach Hrn. Lippmann¹⁾ ist $-\partial^2 \sigma / \partial y^2$ eine positive Constante λ ; daher nach (17):

$$(18) \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial y} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial y^2} = -\alpha \cdot \lambda,$$

woraus durch Integration:

$$(19) \quad \Gamma_0 - \Gamma = \alpha \lambda y.$$

1) Lippmann, Journ. de phys. (2) 2. p. 116. 1883.

wo Γ_0 den $y=0$ entsprechenden, natürlichen Werth von Γ bezeichnet.

Wird die Gültigkeit der entwickelten Beziehungen bis zum Maximum von σ angenommen und der diesem entsprechende Werth von y y_1 genannt, so ist, da hierfür nach (17) $\Gamma = 0$:

$$\Gamma_0 = \alpha \cdot \lambda \cdot y_1.$$

Bei der Entwicklung dieser Gleichung ist zwar absolutes electrostatisches Maass vorausgesetzt, sie gilt aber auch für absolutes electromagnetisches Maass, da die electrischen Grössen in ihr nur in der Verbindung electromotorische Kraft $\times$ Stromstärke vorkommen.

In electromagnetischem Maass ist nun:

$$\lambda = \frac{882 \cdot 295}{750 \cdot 10^{16}} \text{ C.-G.-S. } ^1)$$

$y_1 = 0,95 \text{ Volt} = 0,95 \cdot 10^8 \text{ C.-G.-S. } ^2)$; beide Werthe beziehen sich auf Wasser, welchem $\frac{1}{8}$ seines Volumens H_2SO_4 zugemischt ist.

$$\alpha = \frac{0,01118 \cdot 296}{107,7} \text{ C.-G.-S.}$$

falls für das Quecksilbersalz die Formel HgSO_4 angenommen wird. Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \Gamma_0 &= 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ C.-G. S.} \\ &= 101 \cdot 10^{-6} \text{ mg/cm}^2. \end{aligned}$$

§ 11. Allen vorstehenden Entwicklungen liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass der Zustand der § 2 geschilderten Lippmann'schen Anordnung durch die Variabeln s und y vollständig bestimmt ist und dass die Zustandsänderungen auf umkehrbarem Wege erfolgen. Diese Voraussetzungen erfordern für den Fall der polarisirten Zelle, dass die Oberflächendichtigkeit des Salzes Γ nur durch einen die Anordnung durchfliessenden Strom oder eine Dehnung bez. Zusammenziehung der Oberfläche s , nicht aber durch directen, ohne Strom erfolgenden Austausch von Salz mit dem salzhaltigen Inneren des Electrolyten geändert werde. Man denke sich z. B. dass in der polarisirten Zelle bei constantem s y ver-

1) Lippmann, Journ. de phys. l. c. p. 116.

2) Pellat, Ann. de chim. et de phys. (6) 19. p. 568. 1890.

grössert werde, wobei die Oberflächendichtigkeit Γ des Salzes auf der Kathodenfläche verkleinert wird; hierauf y auf den alten Werth zurückgebracht, wobei Γ wieder den alten Werth annimmt. Das Letztere kann aber auf zwei Weisen geschehen: erstens durch den Rückstrom von H nach H_0 , zweitens ohne Rückstrom durch directen Niederschlag von Salz aus der Lösung. Soweit der letztere Vorgang sich einmischt, ist die Zustandsänderung nicht umkehrbar.¹⁾ Dieser Vorgang wird sich aber um so weniger einmischen, je weniger Quecksilbersalz der Electrolyt gelöst enthält; man muss sich daher so wenig gelöst denken, dass man von ihm absehen kann.

Wird also die Oberfläche einer isolirten Quecksilbermasse in verdünnter Schwefelsäure fortschreitender Dehnung, wie bei einer Tropfelectrode, unterworfen, so muss man in der Flüssigkeit so wenig Quecksilbersalz gelöst annehmen, dass eine merkliche Condensation von Salz aus der Flüssigkeit nicht stattfindet — eine Annahme, die hier unbedenklich scheint. Das Product $\Gamma \cdot s$ bleibt dann bei der Dehnung constant, daher nähert sich Γ der Null, also nähert sich nach (17) der Zustand der Quecksilberoberfläche dem maximalen Oberflächenspannung, wie das die Versuche des Hrn. A. König bestätigen.

Enthält aber der Electrolyt, wie bei den Versuchen des Hrn. Pellat²⁾, reichlich Quecksilbersalz gelöst, so wird an der frisch gebildeten Oberfläche reichliche Condensation von Quecksilbersalz stattfinden können und der Werth von Γ wird sich nie erheblich von dem dem Gleichgewicht entsprechenden unterscheiden; das Potential der tropfenden Electrode wird, wie Hr. Pellat gefunden, hier nie erheblich kleiner als das der ruhenden werden. Den Schluss des Hrn. Pellat aber, dass zwischen Quecksilber und Quecksilbersalzlösung eine Potentialdifferenz nicht bestehe, ergibt die vorstehende Theorie nicht, ebensowenig den Schluss, dass zwischen der zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirten

1) Auch die Lippmann'sche Gleichung (2), welche im übrigen besteht, mag der Polarisationsstrom ein Leitungs- oder Ladungsstrom sein, gilt augenscheinlich nur unter jenen Voraussetzungen.

2) Pellat, Ann. d. chim. et de phys. l. c. p. 560. 1890.

Quecksilberoberfläche und dem Electrolyten keine Potentialdifferenz stattfindet.

§ 12. Die Hauptpunkte, auf welchen die gegebene Erklärung der Polarisation des Quecksilbers beruht, sind, wie man sieht, die, dass 1) der Electrolyt in der Nähe der Electroden Quecksilbersalz gelöst enthält, 2) dass vor der Polarisation eine Verdichtung dieses Salzes auf der Oberfläche der Electroden stattfindet, 3) dass der Polarisationsstrom der Hauptsache nach ein Leitungsstrom ist, welcher die Oberflächendichtigkeit des Quecksilbersalzes an den Electroden ändert. Eine polarisirte Kathodenfläche unterscheidet sich also von einer nicht polarisirten Fläche dadurch, dass an jener die Oberflächendichtigkeit des Quecksilbersalzes kleiner, als an dieser ist.

Die Einfachheit halber gemachte Annahme, dass bei der Verdichtung des Quecksilbersalzes an der Oberfläche seine chemische Beschaffenheit ungeändert bleibt, erscheint zweifelhaft und in dieser Beziehung wird vielleicht eine Modification der Theorie nothwendig werden.

§ 13. Zusatz. Es möge in diesem Zusatz ein dem im § 5 erörterten ähnlicher Fall behandelt werden, für welchen die nöthigen Daten zur Berechnung der Oberflächendichtigkeit vorliegen.

Man denke sich in einem geschlossenen Raum von veränderlichem Volumen bei constanter Temperatur eine Salzlösung in Form einer gespannten Lamelle; der übrige Theil des Raumes ist dann mit überhitztem Wasserdampf gefüllt.

Um zunächst die Nothwendigkeit der Annahme nicht homogener Oberflächenschichten darzulegen, nehme man an, dass die Grenze zwischen Wasserdampf und Salzlösung eine geometrische Fläche G sei, an welche Dampf und Lösung mit der im Inneren stattfindenden Dichtigkeit heranreichen. Aus den Versuchen von Buliginski¹⁾, Quincke²⁾ u. a. ist bekannt, dass die Oberflächenspannung der Salzlösungen mit wachsender Concentration wächst. Demnach denke man sich die Concentration der Salzlösung durch Verdampfung und

1) Buliginski, Pogg. Ann. 134. p. 440. 1868.

2) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 337. 1877.

Niederschlag von Wasser in bekannter Weise einem Cyclus umkehrbarer Veränderungen unterworfen, sodass nach Beendigung des Cyclus die Concentration die ursprüngliche ist. In einem Zustand kleinerer Concentration mit der Oberflächenspannung σ_1 denke man sich die Lamelle gedehnt, sodass ihre Oberfläche um s wächst, in einem Zustand grösserer Concentration mit der Oberflächenspannung σ_2 lasse man die Lamelle sich bis zur ursprünglichen Oberfläche zusammenziehen, alles bei constanter Temperatur. Dann ist die mechanische Arbeit $(\sigma_2 - \sigma_1) \cdot s$ gewonnen worden, ein offener Widerspruch gegen das Carnot'sche Princip, zu welchem Widerspruch die Annahme der Homogenität der sich berührenden Substanzen bis zur Fläche G geführt hat.

Wir legen nun durch die nicht homogene Trennungsschicht die Fläche Σ so, dass die ganze vorhandene Salzmasse, welche $= 1$ gesetzt werde, dieselbe ist, welche sie wäre, wenn sie mit der im Inneren stattfindenden Dichte an Σ heranreichte.

Ist x die Menge des tropfbaren Wassers, m die ganze vorhandene Wassermasse, so setzen wir:

$$(21) \quad x = \gamma' \cdot u + \Gamma' \cdot s = w + \Gamma \cdot s, \quad m - x = \gamma \cdot v + \Gamma \cdot s,$$

wo γ die Dichtigkeit des Dampfes, γ' die des Wassers in der Lösung, v und u Volumen des Dampfes und der Lösung bis Σ gerechnet bedeuten. Man kann jetzt durch Verdampfung und Niederschlag von Wasser bei constantem s w ändern, desgleichen bei constantem w s ändern, indem das Gleichgewicht durch Niederschlag oder Verdampfung von Wasser hergestellt wird. w bestimmt die Concentration der Lösung, w und s den Zustand des Systems.

Es ist mit Beibehaltung der früheren Bezeichnungen, wenn die Volumenänderungen des tropfbaren Theils vernachlässigt werden:

$$(22) \quad dW = \sigma ds - p dv \\ = \left(\sigma - p \cdot \frac{\partial v}{\partial s} \right) ds - p \cdot \frac{\partial v}{\partial w} dw,$$

woraus:

$$(23) \quad \frac{\partial \left(\sigma - p \cdot \frac{\partial v}{\partial s} \right)}{\partial w} = - \frac{\partial \left(p \cdot \frac{\partial v}{\partial w} \right)}{\partial s} \quad \text{oder:} \quad \frac{\partial \sigma}{\partial w} - \frac{\partial v}{\partial s} \cdot \frac{\partial p}{\partial w} = 0.$$

Da weiter:

$$v = \frac{m - w - (F' + F) \cdot s}{\gamma} \quad \text{so ist} \quad \frac{\partial v}{\partial s} = - \frac{F' + F}{\gamma},$$

$$\text{daher:} \quad F' + F = - \gamma \cdot \frac{\frac{\partial \sigma}{\partial w}}{\frac{\partial w}{\partial p}}, \quad \text{oder:}$$

$$(24) \quad F' + F = - \gamma \cdot \frac{d\sigma}{dp},$$

da σ und p nur von w , nicht von s abhängig sind.

Da $d\sigma/dp$ negativ ist, so ist $F' + F$, die Oberflächendichte des Wassers, positiv, die Salzlösung ist von einem salzarmen Wasserhäutchen umgeben, durch die Capillaritätskräfte ist Wasser von Salz getrennt.

Nimmt man für den überhitzten Wasserdampf die Gasgesetze als gültig an, so ist:

$$(25) \quad p = \frac{p_0 \cdot v_0}{\vartheta_0} \cdot \gamma \cdot \vartheta, \\ F' + F = - \frac{d\sigma}{dp} \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{\vartheta},$$

wo v_0 das spezifische Volumen des Wasserdampfes unter den Normalverhältnissen p_0 , ϑ_0 ist.

Für Chlornatrium ist nach Quincke¹⁾:

$$\sigma = a + b \cdot y,$$

wo y die Zahl der Salzäquivalente Na_2Cl_2 auf 100 Aeq. Wasser bedeutet.

Nach Wüllner²⁾:

$$\frac{p_1 - p}{p_1} = c \cdot m$$

wenn m Gewichtstheile Chlornatrium auf 100 Gewichtstheile Wasser kommen.

$$\text{Endlich:} \quad y = f \cdot m = \frac{18}{116,8} \cdot m.$$

$$\text{Daher:} \quad p \cdot \frac{d\sigma}{dp} = - \frac{b \cdot f}{c} \cdot \frac{p}{p_1} = - \frac{b \cdot f}{c} (1 - c \cdot m)$$

$$F' + F = \frac{b \cdot f}{c} (1 - c \cdot m) \frac{1}{p_0 v_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{\vartheta}.$$

Nach den genannten Autoren ist in Bezug auf Grammgewicht und Centimeter:

1) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 560. 1877.

2) Wüllner, Pogg. Ann. 103. p. 556. 1858.

$$b = 0,001\,783^1) \text{ bei } 15\text{--}20^\circ \quad c = 0,006.$$

$$\text{Ferner: } p_0 = 1033 \quad \frac{1}{v_0} = 0,001\,293 \cdot 0,622.$$

Damit wird für $m = 30$ und $\vartheta = 291$:

$$\Gamma' + \Gamma = 0,00574 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2.$$

Diess ist auch die Dicke des Wasserhäutchens in Centimetern. Dieselbe fanden Ihmori und ich für Thüringer-glas, dessen Oberfläche nicht durch Behandlung mit heissem Wasser alkaliarm gemacht war, bei $11,7^\circ$ Abstand vom Thaupunkt ($16,5^\circ$) zu $0,20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$,²⁾ also etwa 35 mal so gross.

Die Grundlagen der Theorie finden sich bei Gibbs³⁾, ähnliche Fragen sind von Hrn. J. J. Thomson⁴⁾ nach einer anderen Methode behandelt.

Freiburg i. B., im Juni 1890.

1) Hergeleitet aus Beobachtungen an Capillarröhren.

2) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 497. 1886.

3) Gibbs, l. c.

4) J. J. Thomson, Applications of dynamics to physics and chemistry. p. 190. 1888.

II. *Ueber die electrolytische Leitung des Glases und des Bergkrystalls; von F. Tegetmeier.*

§ 1. In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben Hr. E. Warburg und ich gezeigt, dass der Bergkrystall in der Richtung seiner Hauptaxe bei höherer Temperatur electrolytisch leitet, ungefähr so gut wie gewöhnliche Gläser, und dass bei der Electrolyse einer senkrecht zur Hauptaxe geschnittenen Platte, wenn Natriumamalgam die Anode bildet, Natrium nach Maassgabe des Faraday'schen Gesetzes durch die Platte hindurchwandert, während ihr Gewicht ungeändert bleibt.

Daraus folgt, dass im Bergkrystall Natrium oder ein durch Natrium ersetzbares Metall enthalten sein muss und in der That ergab eine Analyse des zu obigen Versuchen benutzten fehlerfreien Materials die Anwesenheit von Alkalimetall. In Richtungen senkrecht zur Hauptaxe erwies sich hingegen der Bergkrystall auch bei höherer Temperatur als ausgezeichnete Isolator.

Bei der weiteren Deutung dieser Thatsachen haben wir die Voraussetzung gemacht, dass der Bergkrystall sich in Bezug auf seine electrolytische Leitung wie ein homogener Körper verhält, und dass das Alkalimetall als kieselsaures Metall im Bergkrystall ähnlich verbreitet ist, wie ein Salz in seinem Lösungsmittel. Unter dieser Voraussetzung muss, da der Bergkrystall nur in der Richtung der Hauptaxe leitet, nicht aber in Richtungen senkrecht zu ihr, der im Krystall verbreitete Electrolyt an der Krystallstructur theilnehmen; nur so wird es verständlich, dass die electrolytischen Bestandtheile nur in der Richtung der Hauptaxe wandern, nicht aber in Richtungen senkrecht zu ihr.

§ 2. Eine ganz andere Auffassung der Thatsachen gibt Hr. J. Curie in seiner Arbeit: „Experimentaluntersuchungen über die Leitungsfähigkeit der Dielectrica.“²⁾ Verfasser hat,

1) E. Warburg u. F. Tegetmeier, Wied. Ann. 35. p. 455. 1888.

2) J. Curie, Lum. electr. 29. p. 221; 255; 318. 1888.

wie schon früher Hr. E. Warburg und ich, die bedeutende Widerstandszunahme senkrecht zur Hauptaxe geschnittener Bergkrystallplatten beim Durchgang des electricischen Stromes, in dem Falle, dass eine Belegung von Goldblatt, Stanniol oder auch reines Quecksilber die positive Electrode bildete, gefunden.

Ferner ergab eine Reihe von Versuchen, die Hr. J. Curie mit solchen Platten in hoher Temperatur anstellte, das Resultat, dass sowohl die Höhe der Temperatur, als auch die Dauer des Erhitzens von wesentlichem Einfluss auf das electricische Leistungsvermögen der Platten war. Eine Widerstandszunahme zeigten dieselben schon dann, wenn sie eine Zeit lang bei einer Temperatur von 200° C. erwärmt wurden. Auf helle Weissgluth erhitzter Bergkrystall zeigte nach dem Abkühlen nur noch Spuren von Leitung.²⁾

Hr. J. Curie erklärt nun diese verschiedenen Eigenthümlichkeiten dadurch, dass er annimmt, es sei Wasser oder eine wässerige Lösung eines Salzes im Bergkrystall enthalten, und zwar in Röhren oder Canälen, die mit der krystallographischen Hauptaxe parallel laufen. Der Durchmesser dieser Canäle, die weder durch das Mikroskop, noch durch andere Hülfsmittel nachzuweisen sind, müsste von der Grössenordnung der Molecüle sein. Nach dieser Darstellung verhielte sich der Bergkrystall bei seiner electrolytischen Leitung nicht als homogener Körper und darin liegt der wesentliche Unterschied zwischen der von Hrn. J. Curie und der von Hrn. E. Warburg und mir gegebenen Erklärungsweise.

Dass der im Bergkrystall enthaltene Electrolyt eine wässerige Lösung sei, nimmt auch Hr. J. Beckenkamp³⁾ an, doch denkt er sich, dass diese Lösung in äusserst feiner, gleichmässiger Vertheilung, etwa intramolecular, die ganze Quarzmasse durchdringt. Für das Glas scheint ihm diese Deutung der Thatsachen auch wahrscheinlicher, als die An-

1) F. Tegetmeier u. E. Warburg, Wied. Ann. 32. p. 442. 1887.

2) Ich habe diese Thatsachen durch den Versuch nicht bestätigt gefunden (v. § 12); übrigens ist zu bemerken, dass ich bei den von mir angestellten Widerstandsmessungen stets Natriumamalgam als Anode verwandte.

3) J. Beckenkamp, Zeitschr. f. Kryst. 15. p. 511. 1889.

nahme einer grösseren Menge von kiesel-saurem Natron. Diese von Hrn. J. Curie und Hrn. J. Beckenkamp aufgestellten Ansichten gaben mir die erste Veranlassung, den Gegenstand weiter zu untersuchen, und dürften die dabei gefundenen Thatsachen die von Hrn. E. Warburg und mir gegebene Erklärungsweise wesentlich bekräftigen; sie scheinen aber auch, abgesehen von der geschilderten Controverse, Interesse zu beanspruchen, da sie unsere Kenntnisse über die electrolytische Leitung der Silicate in mancher Beziehung erweitern.

§ 3. Ich habe zunächst eine Reihe von Analysen ausgeführt, um mit Sicherheit die im Bergkrystall enthaltenen fremden Beimengungen zu ermitteln. Die zur Analyse dienenden Bergkrystalle, von denen auch Platten zu den electrischen Versuchen benutzt wurden, waren völlig wasserklar; Einschlüsse und Schwärme konnten mit blossen Auge nicht wahrgenommen werden. Es wurden je 20 bis 30 g Substanz in Fluorwasserstoffsäure, der einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt waren, gelöst; die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade allmählich verflüchtigt und der gewogene Rückstand spectralanalytisch untersucht. Die Analysen wurden in einem möglichst staubfreien Digestorium in bedeckten Platinschalen, die auf einem Wasserbade erwärmt werden konnten, ausgeführt. Die von Hrn. C. F. Kahlbaum in Berlin bezogene chemisch reine Fluorwasserstoffsäure wurde vor und nach den Analysen auf Rückstand untersucht. 25 g frisch bezogene Säure gaben keinen wägbaren Rückstand. Nach vierwöchentlichem Stehen in der zur Aufbewahrung dienenden Kautschukflasche zeigte sich bei der Verdampfung der gleichen Menge ein Rückstand von weniger als 5 Decimilligr., der, spectralanalytisch untersucht, keine charakteristischen Linien gab.

Das Resultat der Analysen war folgendes:

Analyse		Angewandte Substanz in g	Rückstand in mg
Nr.	I	32,574	26,4
..	II	24,752	19
..	III	21,43	6,7
..	IV	20,422	6,2

Der bräunliche Rückstand, von dem ein geringer Theil sofort spectralanalytisch untersucht wurde, war bei allen Analysen grösstentheils in Wasser löslich. Die in Lösung gegangenen schwefelsauren Salze wurden in Chloride übergeführt und vorsichtig zur Trockne verdampft. Das von der Analyse Nr. I herrührende Präparat war ein weisses Pulver, der Hauptsache nach Natrium und ausserdem Spuren Lithium enthaltend. Die von den Analysen Nr. II, III und IV stammenden Chloride bildeten gelbliche, zerfliessliche, krystallinische Producte, die der Hauptsache nach Lithium neben wenig Natrium enthielten. Die zu den Analysen verwandten Bergkrystalle waren Schweizer Mineralien; Nr. I bis III wasserklare Exemplare; Nr. IV war ein dunkler Rauchtöpsel. Die Einlagerung von Natrium und Lithium im Bergkrystall findet leicht ihre Erklärung durch die Bildung des Minerals auf nassem Wege.¹⁾

§ 4. Die Anwesenheit von Lithium im Bergkrystall liess es wahrscheinlich erscheinen, dass auch dieses Metall, ebenso wie Natrium, electrolytisch durch den Quarz wandern kann. Um dies zu prüfen, musste als Anode Lithiumamalgam angewandt werden. Dieses Präparat habe ich in folgender Weise hergestellt. Chemisch reines Chlorlithium wurde geschmolzen und der Electrolyse unterworfen.²⁾ Das am negativen Pol ausgeschiedene Lithiummetall wurde sorgfältig vom anhängenden Chlorlithium gereinigt und in einer Kohlensäureatmosphäre mit destillirtem Quecksilber von 300° C. in Berührung gebracht. Die Verbindung trat augenblicklich unter heftiger Reaction ein. Das in Nadeln krystallisirende Lithiumamalgam wurde zu jedem Versuch frisch bereitet. Der zu den Versuchen dienende Apparat ist bereits in diesen Annalen³⁾ beschrieben worden.

Das eine der Stahlgefässe *S* wurde mit Amalgam gefüllt (Anode), das andere mit reinem Quecksilber (Kathode). Als Stromquelle diente ein 600gliedriger Planté'scher Accumulator. Die aus verschiedenen Bergkrystallen geschnittenen Platten waren 1 bis 2 mm dick und wurden bei den Ver-

1) Vgl. z. B. J. Beaughey, Compt. rend. 110. p. 300. 1890.

2) R. Bunsen, Ann. Pharm. 94. p. 107. 1855.

3) E. Warburg u. F. Tegetmeier, Wied. Ann. 35. p. 457. 1888.

suchen, die 20 bis 60 Stunden dauerten, auf 150 bis 250° C. erhitzt. Das Resultat dieser Versuche war folgendes:

Der Widerstand der untersuchten Platten änderte sich, wenn Lithiumamalgam die Anode bildete, nur wenig und nahm ebenso, wie der Widerstand von Quarzplatten, bei denen sich Natriumamalgam an der Anode befand, nach einiger Zeit einen constanten Werth an.¹⁾ Diese Erscheinung ist stets ein sicherer Beweis dafür, dass das an der Anode befindliche Metall im Bergkrystall electrolytisch wandern kann. Dementsprechend wurde denn auch Lithium in allen Fällen nach der Electrolyse mit Leichtigkeit im kathodischen Quecksilber nachgewiesen. Lithium kann also ebenso wie Natrium im Bergkrystall electrolytisch wandern.

Es mag hier noch die eigenthümliche Erscheinung erwähnt werden, dass viele der untersuchten Platten nach dem Versuch an der Kathodenseite — niemals an der Anode — ausgebrochen und zersprungen waren; die Sprünge gingen aber nie ganz durch die Platte durch. Auch bei Anwendung von Natriumamalgam an der Anodenseite fand dann und wann eine ähnliche Zersplitterung an der Kathode statt.

§ 5. Wie schon früher mitgetheilt, ist das electrolytische Verhalten von Glas und Bergkrystall vollständig analog. Die durch die Electrolyse hervorgerufene Bildung einer natriumarmen Schicht an der Anode beim Durchleiten des Stromes ist an beiden Körpern nachgewiesen. Natrium, das electrolytisch durch Glas wandert, wandert auch durch Bergkrystall. Hingegen geht Kalium weder durch Glas, noch durch Bergkrystall. Bei Anwendung von Kaliumamalgam als Anode findet stets eine bedeutende Widerstandszunahme der betreffenden Platten und schliesslich ein fast gänzliches Verschwinden des Stromes statt. Da über diesen Punkt noch keine ausführlichen Resultate mitgetheilt sind, so habe ich in den folgenden Tabellen einige diesbezügliche Beobachtungen angeführt.

1) § 5 Tab. III dieses Aufsatzes.

Tabelle I.

Versuch mit Natriumamalgam an der Anode.

	Dicke der Platten in mm	Temperatur in °C.	Widerstand in S.-E. 15' nach Stromschluss	Dauer des Versuches in Stunden nach dieser Zeit	Widerst. der Platten in S.-E. nach dieser Zeit
Glas	2,24	225	$2,11 \cdot 10^6$	26	$2,09 \cdot 10^6$
Quarz	1,4	166	$21,4 \cdot 10^6$	30	$17,7 \cdot 10^6$ ¹⁾

Tabelle II.

Versuch mit Kaliumamalgam an der Anode.

	Dicke der Platten in mm	Temperatur in °C.	Widerstand in S.-E. 15' nach Stromschluss	Dauer des Versuches in Stunden	Widerst. der Platten in S.-E. nach dieser Zeit
Glas	1,2	230	$2,8 \cdot 10^6$	21	$34,2 \cdot 10^6$
Quarz	1,46	226	$6,6 \cdot 10^6$	14	$72,0 \cdot 10^6$

Kalium konnte bei diesen und anderen Versuchen in keinem Falle im kathodischen Quecksilber nachgewiesen werden.

Die schwache Leitung, die bei dem Versuch mit Kaliumamalgam auch noch nach 21, resp. 14 Stunden im Glase und Bergkrystall vorhanden war, wurde wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, dass das angewandte Kaliumamalgam nicht natriumfrei war. Es ist also wohl anzunehmen, dass die electrolytische Leitung in diesem Falle auch durch Natrium bewirkt wurde.

Nach den soeben mitgetheilten Analogien zwischen Glas und Bergkrystall war zu erwarten, dass Lithium ebenso wie im Bergkrystall auch im Glase electrolytisch wandert. Der Versuch hat dies vollauf bestätigt.

Es zeigte sich, dass bei der Electrolyse von Glasplatten, wenn Lithiumamalgam die Anode bildet, Lithium für das an der Kathode austretende Natrium in das Glas eintritt.

Dieser Fall ist von besonderem Interesse. Wird Natrium electrolytisch in Glas eingeführt, d. h. werden die im Glase enthaltenen Natriummolecüle durch andere Natriummolecüle ersetzt, so erleiden Aussehen und die an-

1) Vgl. § 15 dieses Aufsatzes.

deren Eigenschaften des Glases durch diese electrolytischen Vorgänge keine Aenderung. Wird aber das im Glase enthaltene Natrium durch Lithium ersetzt, so bildet sich eine Lithiumglasschicht, und *diese Veränderung des Glases wird dem Auge direct sichtbar gemacht durch die weisse, schneeartige Farbe des durch die Electrolyse gebildeten Lithiumglases*. Das allmähliche Vorschreiten der Lithiumglasschicht in der Glasplatte mit der Dauer der Einwirkung des Stromes lässt sich demnach mit dem Auge verfolgen.¹⁾

Lithium lässt sich erst dann im kathodischen Quecksilber nachweisen, wenn alles Natriumglas in Lithiumglas verwandelt worden ist, d. h. wenn die Schicht die Dicke des ursprünglichen Glases erreicht hat. Das während des Versuches aus dem Glase electrolytisch ausgeschiedene Natrium vereinigt sich in bekannter Weise mit dem kathodischen Quecksilber zu Natriumamalgam.

Ich führe hier zum Vergleich wieder einige Widerstandsmessungen an für Glas- und Quarzplatten, bei welchen sich Lithiumamalgam an der Anode befand.

Tabelle III.

	Dicke der Platten in mm	Temperatur in °C.	Widerstand in S.-E. 15 nach Stromschluss	Dauer des Versuches	Widerstand in S.-E. nach dieser Zeit
Glas	1	255	$1,7 \cdot 10^6$	10 Tage	$3,66 \cdot 10^6$
Quarz	1,3	177	$5,17 \cdot 10^6$	20 Stdn.	$7,3 \cdot 10^6$

Eine Zunahme des Widerstandes von Glas- und Quarzplatten fand stets statt, wenn Lithium in die betreffenden Platten electrolytisch eingeführt wurde. Es scheint also, dass Lithiumglas etwas schlechter leitet als Natriumglas. Die Versuche wurden mit verschiedenen Sorten Glas angestellt: mit gewöhnlichem Fensterglas, mit Spiegelglas und auch mit Reagensröhren. Im letzteren Falle war die Anordnung einfach die, dass ein weiteres und ein engeres Reagensglas ineinander gesteckt wurden. Der Raum zwischen den Glä-

1) Hr. E. Warburg hatte die Güte, solche Glasplatten, welche ganz oder theilweise in Lithiumglas verwandelt sind, auf der Naturforscherversammlung zu Heidelberg 1889 vorzuzeigen.

sern wurde mit reinem Quecksilber, das innere Glas mit dem Lithiumamalgam angefüllt und der Strom von innen nach aussen geleitet.

§ 6. Tritt im Glase an die Stelle von Natrium Lithium ein, so muss das Gewicht der betreffenden Platte abnehmen um einen Werth, welcher aus den Aequivalentgewichten des Natriums und des Lithiums berechnet werden kann.

Um dies durch den Versuch nachzuweisen, wurde eine Platte von Spiegelglas, deren Gewicht vorher genau bestimmt war, in den Apparat in der bekannten Anordnung eingesetzt. Das Gewicht der Platte betrug:

vor dem Versuch	3,1751 g
nach „ „	3,1630 „
die gefundene Gewichtsabnahme also	<u>0,0121 g.</u>

Entwickelt waren in einem eingeschalteten Wasserstoff-voltameter während der Dauer des Versuches 8 ccm Wasserstoff (reducirter Werth).

Es entsprechen 8 ccm H 0,00501 g Lithium und 0,01646 g Natrium. Aus dem Glase herausgetreten sind also:

	0,01646 g Na
dafür eingetreten	0,00501 „ Li
	<u>0,01145 g</u>

beträgt also die berechnete Gewichtsabnahme und die Differenz zwischen Rechnung und Versuch nur 6,5 Decimilligramm. Der Versuch wurde noch mehrmals mit dem gleichen, guten Resultat durchgeführt.

Ein Gegenversuch wurde auch noch mit einer Glasplatte mit Natriumamalgam an der Anode angestellt. Das electrolytische Durchwandern von Natrium darf keine Gewichtsänderung des Glases verursachen.¹⁾ In der That hatte sich das Gewicht der Platte, nachdem 16 mg Natrium durch dieselbe gewandert waren, nur um 11 dmg geändert. Eine solche minimale Gewichtsabnahme wird aber fast stets beobachtet, wenn man Glas längere Zeit mit Natriumamalgam erhitzt.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 21, p. 638. 1884.

§ 7. Von grossem Interesse war es ferner, die chemische Zusammensetzung des durch die Electrolyse gebildeten Lithiumglases kennen zu lernen.

Eine von Hrn. Dr. M. Scheid hierselbst ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

In dem zu dem entsprechenden Versuche benutzten Glase waren ursprünglich enthalten in 100 Gewichtstheilen:

Kali 2,36 g, Natron 13,11 g.

In dem durch den electrolytischen Vorgang gebildeten Lithiumglase sind enthalten in 100 Gewichtstheilen:

Kali 2,44 g, Lithion 4,26 g, Natron 5,34 g.

Bei der Discussion dieser Analyse ist zunächst zu beachten, dass 100 Gewichtstheile Glas nach der Electrolyse nicht 100 Gewichtstheilen Glas vor der Electrolyse entsprechen. Es wurde bei diesem Versuche die Electrolyse nur so lange fortgesetzt, bis die Lithiumglasschicht gerade die Kathodenseite der Platte erreicht hatte; es ist also für das ausgetretene Natrium eine äquivalente Menge Lithium eingetreten und die 100 Gewichtstheilen Glas vor der Electrolyse entsprechende Gewichtsmenge Glas nach der Electrolyse lässt sich nach § 6, wie folgt, berechnen.

4,26 g Lithion entsprechen 8,8 g Natron; die Differenz dieser beiden Zahlen 4,54 gibt direct die Anzahl von Grammen an, die 100 Gewichtstheilen Glas nach der Electrolyse hinzugefügt werden müssen, damit dieselben 100 Gewichtstheilen Glas vor der Electrolyse entsprechen. Es muss also auch, vorausgesetzt, dass Kalium electrolytisch nicht wandert, in 100 Gewichtstheilen Glas nach der Electrolyse mehr Kalium enthalten sein, als in 100 Gewichtstheilen Glas vor der Electrolyse, wie dies die Analyse auch bestätigt. Die berechnete Zunahme des Kaligehaltes beträgt nach folgendem Ansatz: $100 : 2,36 = 104,54 : x$

0,11 g; die gefundene Zunahme 0,08 g. Da bei der Analyse überhaupt nur 0,7 g Substanz zur Verwendung kamen, so beträgt die wirkliche Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung nur wenige Decimilligramm.

Es lässt sich demnach aus der Analyse folgern:

1. dass Kalium nicht merklich im Glase electrolytisch wandert;

2. was von grösserer Wichtigkeit ist, dass nicht alles Natrium, das im Glase enthalten ist, an der Electrolyse theilnimmt. Letztere Thatsache kann man auf zweierlei Weise deuten.

Erstens wäre es möglich, dass sich nur ein Theil des im Glase enthaltenen Natriums in leitender Verbindung daselbst vorfindet; zweitens kann man die Anschauungsweise von Hrn. Arrhenius zu Grunde legen und annehmen, dass sich nur ein Theil des Natriums im dissociirten, also leitenden Zustande im Glase befindet und würde in dem Falle diese Analyse einen directen Beweis für die Arrhenius'sche Dissociationshypothese liefern. Die Versuche, Natriumglas durch electrolytisches Einführen von Lithium in Lithiumglas überzuführen, sind so mühsam und zeitraubend, — die meisten Platten werden gegen Ende des Versuches durchschlagen oder brechen infolge der veränderten Volumverhältnisse entzwei — dass ich weitere Versuche in dieser Richtung leider nicht mehr anstellen konnte.

Folgende Eigenschaften der Lithiumglasschicht verdienen bemerkt zu werden. So wie sie durch die Electrolyse gebildet ist, zeigt sie sich porös, wovon man sich leicht durch das Aufsaugen und rasche Verbreiten von Fuchsinlösung oder einer beliebigen anderen Flüssigkeit in der Glasmasse überzeugen kann; auch lässt sich das Lithiumglas in einem Mörser sehr leicht zu einem feinen Pulver zerreiben. Im Gebläse schmilzt es allmählich zu einer klaren Perle zusammen.

Die schneeweisse Farbe des Lithiumglases verschwindet in einer Lösung von Kaliumquecksilberjodid vom Brechungsexponenten 1,52, also in einer Lösung, welche den gleichen Brechungsexponenten hat, wie das Glas selbst. Alle diese Eigenschaften finden dadurch ihre Erklärung, dass das auf electrolytischem Wege dargestellte Lithiumglas ein kleineres Volumen besitzt, als das zu den Versuchen verwandte Natriumglas; die neugebildete Glasmasse muss also ganz mit Hohlräumen durchsetzt, d. h. porös sein, wie ja auch der Versuch bestätigt, und dann entsteht die weisse Farbe des Glases in der gleichen Weise wie beim Schnee durch totale Reflexion im Inneren der Glasmasse.¹⁾

¹⁾ Dowe, Farbenlehre p. 153.

§ 8. Vorliegende Resultate veranlassten mich, noch eine Reihe von Versuchen mit anderen Amalgamen vorzunehmen, um zu prüfen, ob ausser Natrium und Lithium noch andere Metalle sich electrolytisch in Quarz, resp. in Glas einführen liessen. Die zu diesem Zwecke mit Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Zink-, Zinn-, Wismuth- und Goldamalgam angestellten Versuche gaben jedoch nur negative Resultate. Bei Anwendung obiger Amalgame als positiver Electroden war, gerade wie beim Kaliumamalgam, die Widerstandszunahme der Platten in kurzer Zeit eine so bedeutende, dass an dem eingeschalteten sehr empfindlichen Thomson'schen Spiegelgalvanometer keine Beobachtungen mehr gemacht werden konnten. Eine electrolytische Wanderung jener Metalle durch Glas und Bergkrystall scheint also nach diesen Versuchen nicht stattzufinden.

§ 9. Dass bei der Electrolyse des Glases nur allein das Kation, also Natrium in der Richtung des positiven Stromes wandert, hat bereits Hr. E. Warburg¹⁾ festgestellt. Ebenso hat Hr. O. Lehmann²⁾ dies für festes Jodsilber bewiesen. Dass ferner weisses Glas durch Einführen von Natrium in seinen optischen und chemischen Eigenschaften vollständig ungeändert bleibt, ist in oben citirter Abhandlung auch erwähnt. Es sollten demnach auch farbige Gläser durch electrolytisches Einführen von Natrium nicht verändert werden.

In der That zeigten die Versuche, die ich mit rothem, grünem und blauem Glase anstellte, dass wenn auch 20 bis 30 mg Natrium durch die Platte gewandert waren, die electrolysirten Theile sich nicht von den anderen unterscheiden liessen. Am vorzüglichsten eignete sich für die Versuche rothes, sogenanntes Ueberfangglas.

Die specifischen Widerstände, die bei den verschiedenen Glassorten bei 220° C. zwischen $1,2 \times 10^{11}$ und 5×10^{11} variirten, änderten sich nicht infolge des Durchwanderns des Natriums.

§ 10. Ich wende mich jetzt zur Besprechung der Ansichten der Herren J. Curie und J. Beckenkamp über die

1) E. Warburg, Wied. Ann. 21. p. 644. 1884.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 24. p. 18. 1885.

electrolytische Leitung des Glases und des Bergkrystalles. Beide Ansichten kommen darin überein, dass die electrolytische Leitung durch eine wässerige, in diesen Körpern enthaltene Lösung vermittelt wird. Diese Lösung soll sich nach Hrn. Curie in Canälen, welche der optischen Axe parallel laufen, befinden, nach Hrn. Beckenkamp im ganzen Krystall gleichmässig vertheilt sein.

Die Curie'sche Ansicht der leitenden parallel der Axe gelagerten Flüssigkeitsfäden im Quarz lässt sich dahin modificiren, dass diese leitenden Fäden aus einer festen glasartigen Substanz bestehen. Diese Ansicht würde der von Hrn. E. Warburg und mir gegebenen Erklärungsweise, dass sich der Quarz bezüglich seiner electrolytischen Leitung wie ein homogener Körper verhält, principiell in gleicher Weise widersprechen, wie die Curie'sche Theorie der leitenden flüssigen Fäden.

Es sind also folgende Fragen zu beantworten:

1. Kann die electrolytische Leitung im Glase und im Bergkrystall vermittelnde Substanz eine wässerige, in diesen Körpern enthaltene Lösung sein, mag diese nun in der Axe parallel laufenden Fäden sich befinden oder in der ganzen Masse gleichmässig verbreitet sein?

2. Kann die electrolytische Leitung im Bergkrystall durch parallel der Axe gelagerte Fäden fester Substanz erklärt werden?

§ 11. Zur Beantwortung der ersten Frage übergehend, will ich zunächst einige Versuche beschreiben, welche ich anstellte, um die von Hrn. J. Curie supponirten Flüssigkeitsfäden direct nachzuweisen.

Wenn eine wässerige Lösung im Bergkrystall enthalten ist, so ist anzunehmen, dass dieselbe durch Erhitzen des Minerals wenigstens zum Theil ausgetrieben werden kann; der Bergkrystall müsste dann infolge des Erhitzens eine Gewichtsveränderung erleiden. Um dies durch den Versuch zu prüfen, liess ich mir aus einem wasserklaren Bergkrystall einen Würfel schneiden und sämmtliche Flächen derselben sorgfältig poliren. Der Würfel wurde mit Säuren und Wasser gereinigt, mit Fliesspapier getrocknet und einige Zeit in dem Waggkasten, in dem sich ein Schälchen mit frisch geglühtem

Chlorcalcium befand, gelegt. Das absolute Gewicht des so vorbereiteten Würfels betrug 76,8696 g. Derselbe wurde nun in einem Luftbade 48 Stunden auf 300° C. erhitzt; im Luftbade und schliesslich in der Wage abgekühlt und wieder gewogen. Sein absolutes Gewicht betrug jetzt 76,8687 g. Wenn die Differenz dieser beiden Wägungen, was anzunehmen war, durch Condensation von Wasserdampf auf der relativ grossen Oberfläche des Bergkrystalles hervorgerufen ist, so muss das Gewicht des Würfels wieder das alte werden, wenn derselbe abermals in oben beschriebener Weise behandelt wird. In der That betrug sein absolutes Gewicht, nachdem er wie oben gewaschen und getrocknet war, 76,8695 g. Zur Controlle wurde der Würfel schliesslich kurze Zeit auf 130° C. erhitzt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und wieder gewogen. Sein absolutes Gewicht war jetzt 76,8687 g.

Eine merkliche Gewichtsänderung des Bergkrystalles durch Erhitzen findet also nicht statt.

Es ist ferner anzunehmen, dass, wenn sich im Bergkrystall mit wässriger Lösung gefüllte Canäle parallel der Hauptaxe befinden, sich senkrecht zur Hauptaxe geschnittene Platten, in Fuchsinlösung gelegt, durch Diffusion mit der Zeit färben würden. Auch diese Annahme hat der Versuch nicht bestätigt.

§ 12. Die in § 2 mitgetheilten Beobachtungen J. Curie's über den Einfluss hoher Temperaturen auf das electrische Leistungsvermögen des Bergkrystalles bilden eine wesentliche Stütze seiner Canaltheorie.

Wie schon bemerkt, haben die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche seine Beobachtungen nicht bestätigt.

Um die Curie'schen Versuche zu wiederholen, liess ich mir aus zwei Bergkrystallen (*A* und *B*) je eine Anzahl senkrecht zur Hauptaxe geschnittener Platten herstellen. Einen Theil dieser Platten übergab ich Hrn. Dr. E. Risler hieselbst, der die Güte hatte, dieselben in einen Muffelofen seiner Fabrik einlegen zu lassen. Die Platten wurden in kleinen Tiegeln aus feuerfestem Thon in Sand eingebettet, und letztere nebst Schmelzproben von Gold, Kupfer, Nickel und Platin in Graphittiegeln an verschiedenen Stellen des Ofens eingesetzt. Die Tiegel blieben etwa 12 Tage im Ofen.

Es zeigte sich, dass die Temperatur an der kältesten Stelle des Ofens etwa 1000° C. betrug, während in dem am stärksten erhitzten Theile Platin zusammengeschweisst wurde, die Temperatur 1600° C. also jedenfalls erreichte.

Die in den Tiegeln enthaltenen Platten waren, trotzdem sehr langsam angeheizt und abgekühlt wurde, grösstentheils zersprungen; doch reichten die Bruchstücke vollkommen aus, um an denselben Widerstandsmessungen vornehmen zu können. Die Ursache des Zerspringens liegt nach Le Chatelier¹⁾ in der bedeutenden Ausdehnung, die der Bergkrystall bei einer Temperatur von 570° C. erleidet.

Resultate.

I. Platten vom Bergkrystall A.

Die Widerstandsmessungen wurden bei 273° C. ausgeführt. An der Anode befand sich bei allen folgenden Versuchen Natriumamalgam. Der spezifische Widerstand auf Quecksilber von 0° bezogen, betrug für eine Platte, die vor der Messung nicht erhitzt war: $3.55 \cdot 10^{10}$. Für eine Platte, die eine Temperatur von etwa 1000° C. auszuhalten hatte: $5.78 \cdot 10^{10}$; und schliesslich für eine Platte, die auf 15 bis 1600° C. erhitzt war: $5.18 \cdot 10^{10}$.

II. Platten vom Bergkrystall B.

Die Widerstandsmessungen wurden bei 264° vorgenommen. Der spezifische Widerstand betrug für eine Platte, die nicht im Ofen erhitzt war: $5.97 \cdot 10^{10}$ und für eine Platte, die bei 1600° C. geglüht war: $4.17 \cdot 10^{10}$.

Aus vorliegenden Daten geht hervor, dass längeres Erhitzen, resp. Glühen des Bergkrystalles, entgegen den Angaben des Hrn. Curie keinen wesentlichen Einfluss auf das electrische Leistungsvermögen hat.

Eine Veränderung der optischen Eigenschaften der geglühten Platten habe ich nicht gefunden.

§ 13. Es schien mir schliesslich noch erforderlich, zu untersuchen, ob sich der electrische Widerstand des Berg-

¹⁾ Le Chatelier, Compt. rend. 108. p. 1046. 1889; 109. p. 264. 1890; 110. p. 399. 1890.

krystalls durch starkes Erhitzen ändert, wenn die betreffende Platte vor der Widerstandsmessung nicht abgekühlt wird. Bei den in § 12 mitgetheilten Versuchen mussten die im Ofen erhitzten Platten nach dem Erkalten mit Wasser und Säuren gereinigt werden; es hätte also eine Wiederaufnahme von Flüssigkeit, welche durch Glühen aus dem Bergkrystall ausgetrieben war, stattfinden können.

Ich liess mir nun aus einem Bergkrystall zwei Platten von 1,2 mm Dicke schneiden. Eine der Platten wurde mit Natriumamalgam an der Anode in den Apparat eingesetzt und der Widerstand derselben bei einer Temperatur von 230°C . bestimmt. Derselbe betrug 10 Minuten nach Stromschluss $5,1 \cdot 10^6$ S.-E.; nachdem der Strom 18 Stunden geschlossen gewesen war: $0,84 \cdot 10^6$ S.-E. Nach Beendigung dieser Messung wurde die andere Platte in den Apparat gebracht, die beiden Stahlgefässe *S* jedoch nicht mit Natriumamalgam gefüllt und die Temperatur 24 Stunden auf 300°C . gehalten. Erst nach Verlauf dieser Zeit wurde Natriumamalgam von gleicher Temperatur in die Stahlgefässe eingeschüttet, der Apparat auf 230°C . abgekühlt und eine Widerstandsmessung ausgeführt. Der Widerstand betrug zehn Minuten nach Stromschluss $4,16 \cdot 10^6$ S.-E. Der Versuch zeigt also, dass auch bei diesem Verfahren eine wesentliche Aenderung des Widerstandes durch Erhitzen nicht stattfindet.

§ 14. Wenn nun auch die in den §§ 11—13 enthaltenen Thatsachen die Theorie der Flüssigkeitsfäden nicht unmittelbar widerlegen, so sind doch alle Versuche, jene Fäden experimentell nachzuweisen, erfolglos geblieben.

Ich wende mich jetzt zu denjenigen Argumenten, welche eine directe Widerlegung der Theorie der Flüssigkeitsfäden zulassen.

Es ist hier vor allem die Thatsache ins Auge zu fassen, dass Kalium electrolytisch weder durch Glas noch durch Bergkrystall wandert. Wenn sich die Natrium- und Lithiumsalze nach der Curie'schen Theorie in wässriger Lösung in jenen Körpern befinden und Natriummoleküle durch andere Natrium- oder Lithiummoleküle ersetzt werden können,

so ist nicht abzusehen, warum nicht auch Kalium für Natrium oder Lithium substituirt werden kann, da auch die Kaliumsalze im Wasser löslich sind.

Ferner berechtigt uns die mehrfach erwähnte Analogie zwischen Glas und Bergkrystall zu der Annahme, dass Bergkrystall in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe durch denselben Vorgang leitet, wie Glas nach allen Richtungen. Ist aber dies der Fall, so gibt uns die Bildung der Lithiumglasschicht einen sicheren Beweis dafür, dass die electrolytische Leitung in diesen Körpern vermittelnde Substanz nicht in flüssiger Form in denselben enthalten sein kann. Zur Beweisführung diene folgender Versuch:

Eine Glasplatte, deren zu electrolysirender Theil 1080 mg wog, wurde bei einer Temperatur 235°C . mit Lithiumamalgam an der Anode 30 Stunden lang electrolysirt. Nach dieser Zeit waren in dem hinter dem Apparat eingeschalteten Wasserstoffvoltameter 8,7 ccm H entwickelt. 8,7 ccm H entsprechen nach dem Faraday'schen Gesetz 17,9 mg Natrium. Die Dicke der gebildeten weissen Lithiumglasschicht betrug etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtdicke des Glases. Lithium war im kathodischen Quecksilber nicht nachzuweisen. Dieser Versuch hätte nun noch weiter fortgeführt werden können, bis etwa 50 mg Natrium an der Kathode ausgetreten wären, und auch dann wäre noch kein Lithium am kathodischen Quecksilber nachzuweisen gewesen.¹⁾

Da das zu den Versuchen benutzte Glas 10 Proc. Na enthielt — in unserem Falle also 108 mg —, so müsste sich demnach die Hälfte des Natriums als Salz in wässriger Lösung im Glase befinden. Darstellungsweise und Eigenschaften des Glases widersprechen nun aber vollständig einer solchen Voraussetzung.

Wenn man auch wirklich annehmen wollte, dass 1 Proc. Wasser — in diesem Falle also 10,8 mg — im Glase enthalten wären, so könnte dieses Wasser bei gewöhnlicher Temperatur keinesfalls eine 50 mg Natrium entsprechende Menge Natriumsalz in Lösung enthalten.²⁾ Dass sich aber

1) Vgl. § 5 dieses Aufsatzes.

2) 50 mg Na entsprechen: 127,2 mg NaCl, 360 mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, 115,2 mg Na_2CO_3 ; 10,8 mg H_2O lösen:

das fragliche Salz nur bei hoher Temperatur im Glase in Lösung befindet und in der Kälte wieder ausgeschieden wird, würde eine dem optischen Verhalten des Glases direct widersprechende Annahme sein.

Die gleiche Betrachtung lässt sich auch anstellen mit dem in § 6 mitgetheilten Versuch, die Gewichtsabnahme einer Glasplatte durch electrolytisches Einführen von Lithium betreffend. Auch hier wäre die Gewichtsabnahme von 12 mg, die bei längerer Dauer des Versuches noch bedeutend grösser gewesen wäre, nicht zu erklären, wenn in Wasser gelöste Salze die electrolytische Leitung vermittelten.

§ 15. Bei der Discussion der in § 10 gestellten zweiten Frage: „Kann die electrolytische Leitung im Bergkrystall durch parallel der Axe gelagerte Fäden fester Substanz erklärt werden?“ sind vor allem die Resultate der Widerstandsmessungen an Quarzplatten in Betracht zu ziehen.

Ehe ich jedoch auf die directe Beantwortung obiger Frage eingehe, will ich über die Methode der Widerstandsbestimmung, die Schwierigkeiten, die sich einer exacten Messung entgegenstellten, und die Resultate meiner Beobachtungen berichten.

Die Methode der Widerstandsmessung, die hier wie auch bei den älteren Versuchen zur Anwendung kam, war die folgende:

In den Stromkreis des Planté'schen Accumulators wurden eingeschaltet die Quarzplatte, deren Widerstand x gemessen werden sollte, und ein Widerstand w von 10000 S.-E. Die Potentialdifferenzen V_0 und V_1 an den Enden des Widerstandes w und der Quarzplatte stehen dann zu einander in demselben Verhältniss, wie die Widerstände w und x . Die Potentialdifferenzen V_0 und V_1 wurden gemessen, indem mit ihnen Condensatoren 0 und 1 geladen und durch ein empfind-

Temperatur	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄ + 10H ₂ O
10°	—	1,37 mg	2,5 mg
25	3,9 mg	—	—
30	—	4,1 mg	—
34	—	—	44,6 mg
100	4,2 mg	—	—

liches Thomson'sches Spiegelgalvanometer entladen wurden. Zur Messung der kleineren Potentialdifferenzen V_0 diente ein Elliot'scher Normalcondensator c , dessen Capacität $C_0 = 0,05$ Mikrofara war. Zur Messung der grossen Potentialdifferenzen V_1 diente ein von mir verfertigter Luftcondensator 1.¹⁾ Die Capacität C_1 des letzteren wurde in Theilen von C_0 bestimmt, indem 1 durch eine Batterie von 106,1 Volts,²⁾ 0 durch ein Clark³⁾ geladen und durch das Galvanometer entladen wurden. Bezeichnen wir mit:

a_0	den Ausschlag des Galvanom. durch die Ladung von C_0 mit V_0
a_1	" " " " " " " " C_1 " V_1
a_0	" " " " " " " " C_0 " 1,434 Volt
a_1	" " " " " " " " C_1 " 106,1 "

so ist:

$$V_0 = i \cdot w; \quad a_0 \sim C_0 V_0; \quad a_0 \sim C_0 \cdot 1,434, \\ V_1 = i \cdot x; \quad a_1 \sim C_1 V_1; \quad a_1 \sim C_0 \cdot 106,1.$$

Hieraus:

$$x = w \cdot \frac{a_1}{a_0} \cdot \frac{a_0}{a_1} \cdot \frac{106,1}{1,434} \quad \text{und} \quad V_1 = \frac{a_1}{a_1} \cdot 106,1.$$

Es muss schon hier erwähnt werden, dass der so bestimmte Widerstand von der angewandten Potentialdifferenz abhängt, und zwar mit wachsender Potentialdifferenz abnimmt. Der Widerstand einer Quarzplatte in der Richtung ihrer Axe — darunter das Verhältniss der auf die Platte wirkenden Potentialdifferenz zur erzeugten Stromstärke verstanden — ist nämlich keine Constante. Deshalb ist bei allen folgenden Messungen Angabe über die Potentialdifferenz V gemacht, auf welche die Messung sich bezieht, und zwar dadurch, dass die Dicke d der Platte und das Verhältniss V/d verzeichnet ist.

Die Schwierigkeiten, die sich mir bei der Durchführung der Untersuchung entgegenstellten, wurden, abgesehen davon,

1) Der Durchmesser der angewandten Messingscheiben betrug 20 cm, der Abstand derselben voneinander 1,5 mm.

2) Die Batterie bestand aus 98 Elementen von der Combination $\text{Zn} | \text{MgSO}_4 | \text{Cu}$; die electromotorische Kraft derselben betrug bei 16° C. 106,1 Volt.

3) 1 Clark bei 16° C. = 1,434 Volt.

dass viele Platten während des Versuches zersprangen, und dass es sehr schwer war, das Natriumamalgam in den Stahlgefässen *S* längere Zeit Na_2O frei zu erhalten, hervorgerufen durch folgende Thatsachen.

Einmal ist der Widerstand senkrecht zur Hauptaxe geschnittener Bergkrystallplatten abhängig von der Dauer der Einwirkung des electrischen Stromes. Unmittelbar nach Stromschluss ist der Widerstand einer solchen Platte, wenn sich Natriumamalgam an der Anode befindet, sehr gross. Er nimmt dann in den ersten 40 bis 60 Secunden rasch ab, um sich in den folgenden 6 bis 10 Stunden langsam einem constanten Werthe zu nähern.

So betrug z. B. der Widerstand einer 2,4 mm dicken Platte bei 205°C. :

Zeit nach Stromschluss	Widerstand in S.-E.	$\frac{V}{d}$
2''	143 $\cdot 10^6$	433
60''	40 $\cdot 10^6$	283
9 Stunden	37 $\cdot 10^6$	187
12 "	36,8 $\cdot 10^6$	178

Wird eine Quarzplatte, deren Widerstand einen constanten Werth angenommen hat, aus dem Apparat herausgenommen, gereinigt und mit frischem Natriumamalgam an der Anode wieder eingesetzt, so sind abermals einige Stunden erforderlich, um einigermaassen constante Werthe zu erhalten.

Wenn schliesslich der Strom während des Versuches unterbrochen wird, so findet man stets, dass nach erneutem Stromschluss der Widerstand der betreffenden Quarzplatten bedeutend zugenommen hat und erst nach einiger Zeit wieder den alten Werth annimmt.

Eine stichhaltige Erklärung für die eben beschriebenen Beobachtungen habe ich nicht finden können; Oberflächenschichten von grossem Widerstande werden hier möglicher Weise eine Rolle spielen.

§ 16. Es ist schon oben erwähnt worden, dass der Widerstand einer Quarzplatte von der angewandten Potentialdifferenz abhängt, indem er mit wachsender Potentialdifferenz abnimmt. Ich setze einige Angaben über diesen Punkt hier-

her. Die Messungen wurden vorgenommen an einer 1,4 mm dicken Platte bei 161° C., nachdem der Strom 6 Stunden geschlossen gewesen und der Widerstand nahezu constant geworden war:

$\frac{V}{d}$	Widerstand in S.-E.
13	80,8 · 10 ⁶
283	42,1 · 10 ⁶
438	21,2 · 10 ⁶
756	17,9 · 10 ⁶

Geht man bei einer solchen Messung von höheren zu niederen Potentialdifferenzen über, so wächst der Widerstand der Platte und erreicht erst *nach einiger Zeit* einen constanten Werth. Umgekehrt sinkt der Widerstand, wenn man von kleineren zu grösseren Potentialdifferenzen übergeht, wird aber auch in diesem Falle erst nach einiger Zeit constant. Bei den mitgetheilten Versuchen wurde die Potentialdifferenz variirt, indem eine grössere oder kleinere Anzahl von Elementen des Accumulators eingeschaltet wurde; dabei wurde der Strom immer eine kurze Zeit unterbrochen. Man kann indessen die Potentialdifferenz auch variiren, ohne den Strom unterbrechen zu müssen, indem man einen veränderlichen Jodcadmiumwiderstand¹⁾ als Nebenschluss am Accumulator anbringt. Auf diese Weise konnte ich Potentialdifferenzen von 20 bis 1100 Volt anwenden. Die Resultate der Widerstandsmessungen waren aber auch bei dieser Anordnung ganz die gleichen.

Die nächstliegende Annahme ist nun die, dass der Widerstand des Quarzes von der Potentialdifferenz insofern abhängt, als mit ihr die resultirende electriche Kraft im Inneren des Quarzes veränderlich ist. Diese Kraft ist V/d , wenn man die electromotorische Kraft zwischen der Electrode und dem Quarz vernachlässigt. Man kann hiernach für den Widerstand x setzen:

$$x = x_0 \cdot f\left(\frac{V}{d}\right),$$

und es ergibt sich die Frage, wie diese Function f von der

1) Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol (W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 559. 1879).

Temperatur und dem Material etc. abhängig ist. Die in § 15 geschilderten Schwierigkeiten haben nicht erlaubt, dieser Frage näher zu treten.

§ 17. Eine auf Glas electrolytisch gebildete natrium-arme Schicht zeigt, wie schon Hr. E. Warburg¹⁾ mitgetheilt hat, Abhängigkeit des Widerstandes von der Potentialdifferenz in demselben Sinne, wie der Quarz.

Wenn sich bei der Electrolyse einer Glasplatte Quecksilber an der Anode befindet und Natriumamalgam an der Kathode, so bildet sich eine solche Schicht sofort nach Stromschluss und nimmt der Widerstand der Platte, wie beim Quarz, mit wachsender Potentialdifferenz ab. Wird nach einiger Zeit der Strom umgekehrt, sodass das Natriumamalgam die Anode bildet, so zeigt sich der Widerstand wieder unabhängig von der Potentialdifferenz.²⁾

Folgendes Beispiel diene zur Erläuterung des Gesagten.

Der Widerstand einer Glasplatte von 1,2 mm Dicke war mit Natriumamalgam an der Anode bei 205° C. bestimmt worden; er betrug $0,4776 \cdot 10^6$ S.-E. bei Anwendung einer Potentialdifferenz von 262 Volt und $0,4746 \cdot 10^6$ S.-E. bei 65 Volt. Die Platte wurde dann mit Quecksilber an der Anode und Natriumamalgam an der Kathode in den Apparat eingesetzt und der Strom geschlossen.

Widerstandsmessung wurde vorgenommen	$\frac{V}{d}$	Widerstand in S.-E.
4'' nach Stromschluss	235	$0,480 \cdot 10^6$
2' " "	356	$0,8 \cdot 10^6$
	114	$4,38 \cdot 10^6$
1 ^h 30' " "	742	$7,8 \cdot 10^6$
	109	$81,5 \cdot 10^6$

1) E. Warburg, Wied. Ann. 21. p. 636. 1884. Hr. E. Warburg hat daselbst die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Erscheinung von der Stromwärme herrühre. Nachdem sich an dem dicken Bergkrystall dieselbe Erscheinung gezeigt hat, hält er jene Ansicht nicht mehr für zutreffend.

2) Wird eine Glasplatte mit Lithiumamalgam an der Anode der Electrolyse unterworfen, so ist ihr Widerstand ebenfalls unabhängig von der Potentialdifferenz, gleichgültig, ob das Glas theilweise oder ganz in Lithiumglas übergeführt worden ist.

Der Strom wurde jetzt in umgekehrter Richtung durch die Platte geschickt und es zeigte sich der Widerstand nach einiger Zeit wieder unabhängig von der angewandten Potentialdifferenz. Er betrug:

$$0,445 \cdot 10^6 \text{ S.E. für } \frac{V}{d} = 246$$

$$\text{und } 0,449 \cdot 10^6 \text{ S.-E. für } \frac{V}{d} = 93.$$

Der Versuch zeigt also auch noch, dass die Bildung der durch den Strom erzeugten natriumarmen Schicht wieder rückgängig gemacht werden kann.

§ 18. Von Interesse schien es mir, noch einige Versuche über die Aenderung des electrischen Leitungswiderstandes des Bergkrystals mit der Temperatur anzustellen. In folgender Tabelle ist eine solche Beobachtung zusammengestellt. x ist der Widerstand in Millionen S.-E. Die Beobachtungen wurden in der angegebenen Reihenfolge gemacht. Man sieht, dass nach Wiederherstellung der Anfangstemperatur der Widerstand etwas gewachsen ist.

Temp. 287° C.		205° C.		124° C.		287° C.	
$\frac{V}{d}$	x	$\frac{V}{d}$	x	$\frac{V}{d}$	x	$\frac{V}{d}$	x
				788	42,4		
		537	1,725	496	72,7		
258	0,406	215	2,760	229	130,6	268	0,516
58	0,961	54	5,520	60	249,7	63	1,24

§ 19. Der specifische Leitungswiderstand senkrecht zur Hauptaxe geschnittener Bergkrystalplatten ist nach den in den §§ 15—18 mitgetheilten Beobachtungen keine constante Grösse; er ist von der auf das Innere des Quarzes wirkenden electrischen Kraft V/d abhängig.

Auf Grund dieser Beobachtungen und unter Berücksichtigung des Querschnittes der Platten (Kreis von 20 mm Durchmesser) fand ich den specifischen Leitungswiderstand bezüglich des Quecksilbers von 0° für verschiedene Schweizer und brasilianische wasserhelle Bergkrystalle bei 224° C. und

Potentialdifferenzen von 60—300 Volt per Millimeter 1,8 bis $13,4 \cdot 10^{11}$.

Beetz¹⁾ fand diese Grösse für Spiegelglas bei 223° zu $3,6 \cdot 10^{11}$; für bouteillengrünes Glas bei $222,5^{\circ}$ zu $1,04 \cdot 10^{11}$. *Der electrische Leitungswiderstand des Quarzes in der Richtung seiner Axe ist also für die angewandten Potentialdifferenzen nicht sehr verschieden von dem Widerstand des gewöhnlichen Glases.*

Diese Thatsache gestattet nun, eine directe Beantwortung der in § 10 gestellten zweiten Frage.

Nach den Analysen²⁾ beträgt die im Bergkrystall enthaltene leitende Substanz nur $\frac{1}{1240}$ bis $\frac{1}{3300}$ seines Gewichtes. Leitete derselbe durch glasartige, in der Richtung seiner Hauptaxe ihn durchziehende Fäden, so müsste sein specifischer Leitungswiderstand auch 1240 bis 3300 mal grösser, als der des Glases sein, was nach den Versuchen nicht der Fall ist; oder die glasartige leitende Substanz der Fäden müsste ein Leistungsvermögen haben, beinahe 1000 mal grösser, als das der bekannten Gläser. Die letzte Annahme wird durch keine Thatsachen unterstützt.

Wir werden so auf die ursprünglich aufgestellte Ansicht zurückgeführt, dass der Bergkrystall in der Richtung seiner Axe als homogener Körper leitet und dass die leitende Substanz, welche in ihm in grosser Verdünnung enthalten ist und an der Krystallstructur theilnimmt, in ihm ein viel grösseres moleculares Leistungsvermögen besitzt als im Glase.

Es mag mir gestattet sein, an dieser Stelle noch eine Beobachtung, den Rauchtöpas betreffend, mitzutheilen. Es ist bekannt, dass Rauchtöpas, an der Luft erhitzt, schon bei einer Temperatur von 200° C. vollständig entfärbt wird.³⁾ Eine Entfärbung von senkrecht zur Hauptaxe geschnittenen Platten findet auch statt, wenn man dieselben unter Quecksilber oder Natriumamalgam auf 250° C. erhitzt. Wird aber

1) Beetz, Pogg. Ann. (Jubelband) p. 28. 1874.

2) Vgl. § 3 dieses Aufsatzes.

3) Forster, Pogg. Ann. 143. p. 173. 1871.

eine solche Rauchtocasplatte mit Natriumamalgam als Anode bei 250 bis 300° C. electrolysirt, so wird der vom Strom durchflossene Theil der Platte nicht entfärbt. Befindet sich bei der Electrolyse Lithiumamalgam an der Anode, so wird die Platte entfärbt. Die Versuche wurden mit Platten aus vier Schweizer sehr dunklen Rauchtocasen angestellt, und ergaben stets das gleiche Resultat. Eine Erklärung der auffallenden Beobachtung wird erst möglich sein, wenn noch weitere Versuche in dieser Richtung vorliegen.

Am Schlusse dieser Arbeit fühle ich mich verpflichtet, Hrn. Prof. E. Warburg für die mannigfache Unterstützung, die er mir zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Phys. Labor. d. Univ. Freiburg i. B., im Juni 1890.

III. *Eine Lösung des Problems der Tropfelectroden; von F. Paschen.*

Hr. H. v. Helmholtz ¹⁾ kommt unter der Annahme, dass sich Quecksilber (oder ein anderes Metall) in einem Electrolyten mit mässiger Geschwindigkeit electrisch (mit einer Doppelschicht) lade, zu dem Schluss, dass eine schnell in einen Electrolyten abtropfende und sonst isolirte Quecksilbermasse gegen denselben keine Potentialdifferenz zeigen dürfe. Denn bestände eine solche, so müsste sie durch die mit ihren Doppelschichten abfallenden Tropfen bis zum Verschwinden vermindert werden.

Ein qualitativer Versuch von A. König ²⁾ schien dies zu bestätigen. Wegen der Wichtigkeit dieses Phänomens in seiner Anwendung auf die Messung electromotorischer Kräfte an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Electrolyten, oder zwischen zwei verschiedenen Electrolyten, für welche Messungenes bisher kein ³⁾ einwandfreies Verfahren gab, stellte Hr. Ostwald eine umfangreiche Untersuchung über die Quecksilbertropfelectroden ⁴⁾ an. Das missliche Ergebniss derselben ist bekannt. Die Tropfelectrode entspricht nicht den Erwartungen, welche die Theorie von ihr hoffen liess. Es bleibt stets ein Potentialunterschied zwischen dem tropfenden Quecksilber und dem Electrolyten, der so gross ist, dass genaue Messungen mit der Electrode unmöglich sind, und dass man im Zweifel sein kann, ob die theoretischen Voraussetzungen, aus denen ihre Construction gefolgert wurde, überhaupt fehlerfrei sind. Je reichlicher die Tropfen fallen, um so kleiner müsste die besagte Potentialdifferenz an der Electrode werden. Ostwald findet dies

1) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 934. 1882.

2) A. König, Wied. Ann. 16. p. 35. 1882.

3) Ausser für flüssige Metalle (Quecksilber, Amalgame, Wood'sches Metall) die capillarelectrometrische Methode, sowie diejenige von Pellat (Compt. rend. 104. p. 1099. 1887) durch Dehnung der Doppelschicht.

4) W. Ostwald, Zeitschr. f. Physik. Chem. 1. p. 583. 1887.

nur bis zu einer bestimmten Grenze richtig. Indem er das Quecksilber unter immer höheren Drucken austropfen lässt, wird die Electrode anfangs besser; aber von einem bestimmten Drucke an vergrössert sich die Potentialdifferenz zwischen ihr und dem Electrolyten wieder. Für diesen kritischen Druck besteht immer noch eine Potentialdifferenz von erheblicher Grösse an der Tropfelectrode. Da diese kleinste Potentialdifferenz nach Ostwald in demselben Electrolyten bei verschiedenen Tropfelectroden von verschiedener Grösse ist, kann sie keine Constante für das Phänomen bilden. Wollen wir nicht die Richtigkeit der Helmholtz'schen Anschauung von der Erscheinung in Frage ziehen, so müssen wir annehmen, dass die bisher übliche Anordnung der Tropfelectroden in irgend einer Weise unzweckmässig ist. Die nächstliegende Deutung ist diejenige, dass die Entladung des tropfenden Quecksilbers bei verschiedenen Electroden verschieden ausfällt, aber bei keiner vollständig erreicht wird. Pellat ¹⁾ kommt dem Sinne nach zu diesem selben Schluss, den auch Ostwald angedeutet hat. Andere Beobachter, wie Moser ²⁾ und Miesler ³⁾ scheinen diese Potentialdifferenz nicht beachtet zu haben.

Natürlich gehen die Fehler dieser Tropfelectroden in alle Messungen ein, und man braucht sich nicht zu wundern, wenn man zu seltsamen Resultaten kommt (cf. p. 65 und 57).

Das Quecksilber ist bekanntlich das einzige Metall, für dessen Grenzfläche mit einem Electrolyten die capillarelectrischen Erscheinungen eine, wenn auch wenig genaue, so doch einwandfreie Bestimmung der dort herrschenden electromotorischen Kraft gestatten. Ostwald suchte durch eine Vergleichung mit den Resultaten des Lippmann'schen Capillarelectrometers die Fehler seiner Tropfelectroden zu ermitteln, um danach die Messungen für andere Metalle zu corrigiren; doch ist dieser Ausweg umständlich und dazu

1) Pellat, Ann. de chim. et de phys. Avril 1890. p. 561. Ann.

2) J. Moser, Wien. Anz. 1887. p. 232.

3) Miesler, Wien. Ber. 96. p. 983 u. 1321. 1887. Ostwald, (Compt. rend. 108. p. 401. 1889) enthebt mich einer Kritik dieser Messungen. Der Moser'schen Beweisführung (Compt. rend. 108. p. 232. 1889) kann man nicht zustimmen.

noch unsicher, weil sich nach Ostwald kein einfaches Gesetz für die Abweichungen aufstellen lässt. Dazu kommt noch, wovon man sich leicht überzeugen kann, dass die Tropfelectrode sich durch längeres Tropfen ändert, wenn man auch mit reinem Quecksilber arbeitet, indem die Tropfgeschwindigkeit bald abnimmt (vgl. unten p. 54). Es ist kaum anzunehmen, dass zwei Electroden sich in gleicher Weise mit der Zeit verändern. Ostwald's Methode erfordert aber ein Gleichbleiben der Differenz ihrer Potentialdifferenzen. Die Ostwald'sche Methode ist denn auch, soweit mir bekannt, seitdem noch nicht zu Messungen benutzt worden.

Hiernach ist die Sache anders anzugreifen. Wir wollen voraussetzen, dass die Ladung des Metalles im Electrolyten durch oder unter Mitwirkung der Ionen erfolgt¹⁾, und zwar mit grosser Geschwindigkeit, aber nicht mit unendlich grosser, da ponderable Massen betheiligt sind. Wir unternehmen es, dieser Ladung zuvorzukommen, indem wir dem Quecksilber der Electrode gar keine Gelegenheit bieten, sich erst mit einer Doppelschicht zu versehen. Eine vorherige Ladung des Quecksilbers²⁾, welche nach Ostwald's Versuchen der noch so reichliche Tropfenstrom nicht beseitigen kann, wollen wir durchaus nicht aufkommen lassen. Die Anordnung wird so zu treffen sein, dass jeder Tropfen nur so kurze Zeit gleichzeitig mit dem Electrolyten in Berührung und mit der Electrode in Verbindung steht, dass er sich in dieser Zeit noch nicht geladen hat. Beginnt seine Ladung, so soll er schon von der Electrode getrennt sein.

Wir benutzen zur Ausführung unseres Planes einen mit geeigneter Geschwindigkeit fallenden Quecksilberstrahl. Lassen wir diesen gerade an derjenigen Stelle, an welcher er beginnt sich in einzelne getrennte Tropfen aufzulösen, die Oberfläche des Electrolyten durchsetzen, so ist unsere Electrode fertig.

1) H. v. Helmholtz denkt an den im Electrolyten aufgelösten Sauerstoff. Dieser mag wohl das Tage andauernde langsame Zunehmen der electromotorischen Kraft $\text{Hg} : \text{H}_2\text{SO}_4$ z. B., wie es sich im Capillarelectrometer zeigt (vgl. auch p. 49) verursachen. Der Hauptbetrag der Ladung erfolgt aber doch wohl durch das Anion des Electrolyten (vgl. Paschen, Wied. Ann. 39. p. 57. 1890) und zwar in sehr kurzer Zeit.

2) cf. p. 53.

Ein 200 cm hohes Glasrohr *S*, Fig. 1, endigt in ein Haarröhrchen *h*, welches mit der conisch verlaufenden Ausflussöffnung von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{50}$ mm Durchmesser versehen ist. Dasselbe erhält seitlich noch ein durch einen Hahn verschliessbares Abflussrohr, einen eingeschmolzenen Platindraht *p*, sowie oben ein weiteres Gefäss *t* zum Eingiessen des Quecksilbers und Constanthalten des Druckes trotz des Abflusses. Alle Theile sind zur grösseren Reinlichkeit aneinander geblasen. Das Rohr wird durch Ebonitstücke *e* isolirt vertical aufgestellt und mit reinem ¹⁾ Quecksilber gefüllt. Der Strahl fliesst vor seiner Auflösung in Tropfen etwa 2 bis 10 mm lang als feines Fädchen continuirlich. Darunter steht auf einem Horizont *H* durch eine Hartgummiplatte *m* isolirt der Napf *B*, welcher das Metall *M* und den Electrolyten *E* enthält, deren Potentialdifferenz zu bestimmen ist. Das Metall darf natürlich nicht mit dem abgeflossenen Quecksilber *Hg* in Berührung kommen. Ein empfindliches Lippmann'sches Capillarelektrometer (1,2 m hoch), welches mit einem Manometer und einer Druckvorrichtung in Verbindung steht, dient zur Messung. Auch dies ist nach Möglichkeit durch Ebonit isolirt.

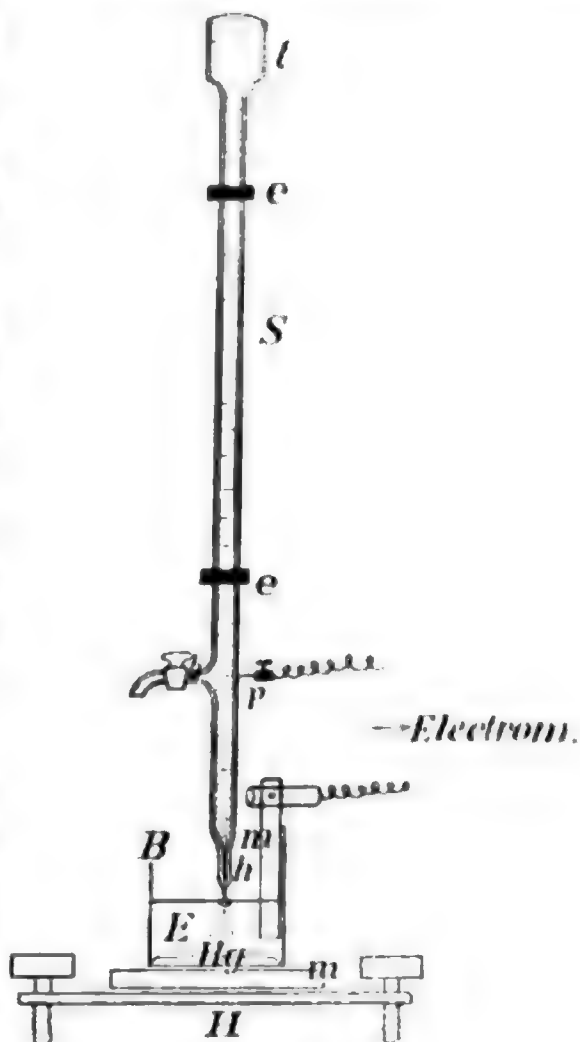


Fig. 1.

Setzen wir zunächst im Becherglase unten Quecksilber (durch einen in Glas geschmolzenen Platindraht abgeleitet) und verdünnte Schwefelsäure voraus und verbinden den Quecksilberstrahl mit dem Electrometermeniscus und die beiden unteren Quecksilbermassen mit einander, so nehmen wir

¹⁾ Durchaus nothwendig, da sich sonst die feine Oeffnung dieser filterartigen Röhre bald verstopft.

beim Heben der Flüssigkeitsoberfläche folgende Erscheinungen wahr. Solange die Oberfläche den in einzelnen Tropfen aufgelösten Strahl durchschneidet, ist die Leitung unterbrochen und der Meniscus des Electrometers auf seiner Ruhelage (vorausgesetzt, dass alles gehörig isolirt ist). Drehen wir an einer Stellschraube des Horizontes langsam weiter in die Höhe, so beginnt plötzlich der Meniscus des Electrometers ruckweise zurückzuzucken. Der Zerreisepunkt des Strahles befindet sich kurz über der Oberfläche. Diese bildet eine kleine muldenartige Vertiefung unter demselben. Eine kleine weitere Hebung genügt, um den Meniscus an einer bestimmten Stelle der Capillaren zur Ruhe kommen zu lassen,¹⁾ vorausgesetzt, dass der Strahl ruhig (ohne Auf- und Abzucken des Zerreisepunktes) fliesst, und jede Erschütterung der Flüssigkeitsoberfläche vermieden wird. Wir bemerken schon, so genau dies möglich ist, dass dies die Ausschlageinstellung des Electrometerindex für die electromotorische Kraft des Maximum der Oberflächenspannung ist, vorausgesetzt, dass sich im Becherglase unter dem Strahle Schwefelsäure von gleicher Concentration befindet, wie unter dem Capillarelectrometer. Wir stellen den Electrometerindex durch Druckzugabe auf seinen Nullpunkt ein und überzeugen uns nochmal, da das Electrometer in der Nähe seines Nullpunktes am empfindlichsten ist (ein gutes wenigstens soll so construirt sein) für die richtige Stellung des Strahles. Durch eine geringe Senkung der Flüssigkeitsoberfläche muss die Leitung unterbrochen werden. Der Meniscus beginnt langsam vom Nullpunkt zu weichen. Bei wenigem Heben der Oberfläche über die richtige Stelle verlässt der Meniscus

1) Man kann auch mit der Lupe bewaffnet die Flüssigkeitsoberfläche auf den Zerreisepunkt des Strahles einstellen; doch ist das obige Verfahren weit bequemer. Letzteres ist übrigens nur mit einem momentan jeder Ladung folgenden Electrometer möglich, wie ausser dem Lippmann'schen keines existirt. Es ist nicht nöthig, ein so hohes Electrometer anzuwenden. Ich habe die gleichen Resultate mit einem 150 mm hohen erhalten. Auch dies stellte sich momentan bei jeder Ladung ein. Auf galvanometrischem Wege ist ebenfalls wegen der geringen Dämpfung nicht viel zu erreichen. Ein fast völlig astasirtes, äusserst empfindliches Galvanometer mit grossem Widerstand (wegen des enormen Widerstandes am Zerreisepunkt nöthig) gab wohl den Ausschlag, nachdem der Strahl mit dem Capillarelectrometer justirt war, doch betrug derselbe bei 3 m Säulenabstand nur wenige Millimeter und war noch mit grossen Schwankungen behaftet.

den Nullpunkt, weil ein zu langes Ende vom Strahl eintaucht und sich daher (vgl. p. 48) eine Potentialdifferenz an ihm ausbildet, infolge deren der angewandte Druck nicht richtig ist (in unserem Falle zu gross. Ist das zu untersuchende Metall negativ gegen den Electrolyten, so vergrössert sich durch Eintauchen des Strahles die Potentialdifferenz zwischen dem Metall und dem Strahl. Die Einstellung geschieht also auf ein Minimum des Ausschlages u. s. w. in leicht ersichtlicher Weise). Bei stetigem Strahle und weitem unteren Gefäss lässt sich die Einstellung wohl $\frac{1}{4}$ Stunde lang erhalten, wenn Erschütterungen der Apparate vermieden werden. Wir erhalten in unserem Versuch den zur electromotorischen Kraft des Maximum gehörenden Compensationsdruck. Zur genaueren Bestimmung der electromotorischen Kraft zwischen dem tropfenden und unteren Quecksilber compensiren wir dieselbe durch eine wenig abweichende bekannte Kraft und messen den Restbetrag (da die Messungen in der Nähe des Maximum der Lippmann'schen Curve zu ungenau sind).

In beiden¹⁾ Bechergläsern befand sich beispielsweise Schwefelsäurelösung vom specifischen Gewicht 1,19. Das Capillarelectrometer ergab für die:

electromot. Kraft in Daniell	—0,84	0,87	0,90,
den Compensationsdruck in mm	505,0	506,4	505,0.

Danach ist die electromotorische Kraft des Maximums ungefähr — 0,87 Daniell. Der Compensationsdruck für die electromotorische Kraft zwischen der Tropfelectrode und dem unteren Quecksilber betrug 506,0 mm. Die electromotorische Kraft der Tropfelectrode compensirte diejenige eines Daniells (desselben, mit dem das Capillarelectrometer geacht war) bis auf einen Restbetrag, der einem Drucke von 143,8 mm = 0,1293 Dan.²⁾ entsprach. Also beträgt die Differenz Tropfelectrode | unteres Hg = 0,8767 Dan. (in der Richtung des Pfeiles), d. i. gerade die Kraft, welche nach den Angaben unseres

1) Die Flüssigkeit unter dem Strahl war aus dem Becherglase meines Electrometers abgeschöpft.

2) Die vierte Decimale entspricht für dieses Gebiet der Lippmann'schen Curve den geschätzten Bruchtheilen eines Millimeters meiner Manometerscala.

Capillarelectrometers zwischen dem unteren Quecksilber und der Lösung besteht.

Lässt man nun durch Heben des Becherglases den Strahl tiefer eintauchen, so geht der Meniscus des Electrometers schnell unter Schwankungen von seiner weitesten Ausschlageinstellung zurück und gelangt erst wieder zur Ruhe, wenn die Electroden spitze ganz eintaucht. Die Ausschlageinstellung ist nun viel näher dem Nullpunkt. Wir bestimmen wieder die jetzt herrschende Differenz zwischen der Tropfelectrode und dem unteren Quecksilber und erhalten als Compensationsdruck nur 474,8 mm, entsprechend einer electromotorischen Kraft von $-0,690$ Dan.

Beim ganz eintauchenden Strahl ist ein Oberflächentheilchen bei *a* Fig. 2 eben noch während der Zeit, welche es

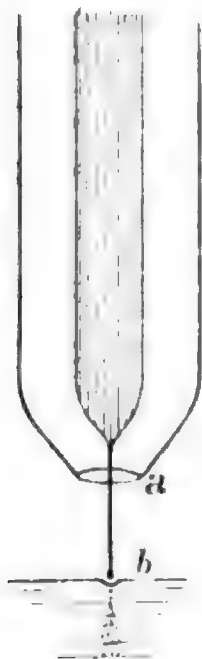


Fig. 2.

braucht, um von *a* nach *b* zu gelangen, mit dem Electrolyten in Berührung und zugleich noch mit der Electrode in Verbindung. Durchschneidet aber die Flüssigkeit bei *b* den Strahl, so haben wir nur für die nöthige Geschwindigkeit zu sorgen, damit der Tropfen sich ablöst, ehe seine Ladung begonnen hat. Der Versuch zeigt, dass schon mässige Drucke dazu ausreichen.

Im Folgenden sollen die ausführlichen experimentellen Beweise mitgetheilt werden, welche mir die Gewissheit verschafften, dass diese Electrode das angestrebte Ziel vollkommen erreicht, da wir auf diese Weise am besten ein Urtheil über ihre Leistungsfähigkeit erhalten.

Wir untersuchen zunächst, wie die Resultate unserer Tropfelectrode von der Ausflussgeschwindigkeit und von der Form des Strahles (den Eigenthümlichkeiten der Electrode) abhängen. Wir messen auf oben beschriebene Weise die electromotorische Kraft zwischen der Tropfelectrode und Quecksilber, welche durch eine Säurelösung in Verbindung sind. Dabei lassen wir die Electrode zunächst bei jeder Geschwindigkeit auch einmal ganz eintauchen, wie es die bisherigen Beobachter gethan haben.

Im Folgenden stehen unter „Electrodenhöhe“ die Quecksilberdrucke, unter welchen der Strahl fliesst. Je nach der

Grösse der Ausflussöffnung verminderte sich die Höhe der Quecksilbersäule um einige Centimeter, ohne dabei der Ruhe des fliessenden Strahles und damit der Constanz der Einstellung merklich zu schaden. Unter P befinden sich die am Manometer abgelesenen Compensationsdrucke (ohne irgend eine Auslese), unter e die berechnete electromotorische Kraft zwischen Tropfelectrode und unterem Quecksilber in Daniell.

Tabelle I.

Quecksilber in Schwefelsäurelösung vom spec. Gew. 1,169 $t = 20^{\circ} \text{C}$.
Die Drucke P beziehen sich auf die Differenz 1 Dan. — Tropfelectrode
(siehe oben p. 47).

Sofort nach dem Zusammengiessen:

Electroden- höhe in cm	Bemerkungen zur Electrode	Bis zum Zerreissp.		Ganz eintauchend	
		P mm	e Dan.	P mm	e Dan.
160—159	Strahl 4 mm lang	173,2	0,8405	293,1	0,6975
		172,2		286,8	
159—157	„ 4 „ „	167,8	0,8455	290,0	0,6975
		168,7			
126—124	„ 2 „ „	169,9	0,8437	283,4	0,7064
94—93	„ 1 „ „	173,2	0,8400	278,4	0,7123
74—73	„ sehr klein	167,8	0,8460	260,8	0,7345
50—49	soeben kein Strahl mehr	180 *	0,8300	257,7	0,7385
35	schnell tropfend	236 *	0,7653	298,8	0,6853
26	langsamer „	Gasblase im Cap.-Electr.	<0,1	Gasblase im Cap.-Electr.	<0,1

Nach 8 Stunden:

100—98	2 mm Strahl	167,4	0,8500	267,5	0,7263
		160,9			
162—158	3 „ „	156,0	0,8580	272,4	0,7200
		155,7			
		156,9			

Nach 40 Stunden: der Strahl ist feiner und kürzer geworden.

195—194	2 mm Strahl	155,1	0,8600	261,1	0,7359
166	2 „ „	158,5	0,8575	252,6	0,7470
126	1 „ „	160,2	0,8558	234,1	0,7700

* Vgl. unten p. 53.

Wir bemerken die Zunahme der electromotorischen Kraft mit der Zeit.

Tabelle II.

Quecksilber in Salzsäurelösung vom spec. Gew. 1,082 bei 21,2° C.
Die Kraft zwischen dem tropfenden und unteren Quecksilber wird direct
(ohne Compensation) gemessen.

Sofort nach dem Zusammengiessen:

Ausfluss- öffnung Nr.	Electro- denhöhe in cm	Bemerkungen zur Electrode	Bis zum Zerreissp.		Ganz eintauchend	
			P mm	e Dan.	P mm	e Dan.
I.	161—158	Strahl 2 mm lang	426,9 429,0	0,5440	350,6	0,3936
	129—127	„ 2 „ „	426,8 429,0	0,5435	352,6	0,3970
	105—102	„ 1 „ „	422,0 424,7	0,5340	372,0	0,4325
	77—75	eben nicht mehr strahlform. Austr.	412,6*	0,5100	368,4	0,4263
	59	Tropfen	402*	0,4885	360,7	0,4122
	41	langsamer Tropfenstrom	Der Meniscus zuckt um:		300,8	0,3172
	161—158	2 mm Strahl	426,7	0,5415	360	0,4107
	Nach 12 Stunden:					
	160—158	etwas unstetiger Strahl	433,3 431,0	0,554	345,5 352,0 345,3	0,3886
	123—121	1 mm Strahl	425,2	0,538	356,1	0,4031
Die Electrodenöffnung wird durch Abfeilen erweitert. Der Strahl ist jetzt bedeutend dicker und länger und zeigt sich gerippt (fließt wirbelnd).						
II.	116—97	5 mm lang. Strahl	426 423,5	0,5368	157,9 schwankt	0,1435
	160—140	15 „ „ „	425,5	0,5385	schwankt sehr, sehr klein	
	83—76	4 mm lang	422,3	0,5315	122,3	0,1075
	30—28	1 „ „	419,2	0,5250	188,7	0,1717
	Neue Electrode mit ebenfalls weiter Oeffnung, aber ruhigem cylindrischen Strahl; sofort.					
III.	130	10 mm lang	427,5	0,5425	259,5	0,2636
	Nach 2 Stunden:					
	130	8 mm lang	423,2	0,5340	289	0,3010
IV.	155—150	10 „ „	426,6	0,5410	271,7	0,2790
	Eine neue sehr weite Ausflussöffnung (unruhiger Strahl) schwankt.					
	155—140	20 mm lang	431,0	0,5500	45,2	0,0373
	103—96	10 „ „	426,8	0,5410	60,4	0,0500
	69—64	5 „ „	426,1	0,5400	88,9	0,0766
V.	36—32	1 „ „	407,5	0,4985	138,5	0,1236
	Das vorher als Capillarelectrometer von 150 mm Höhe benutzte Rohr.					
	192	0,5 mm sehr feiner Strahl	431,0 430,0	0,5450	310	—
VI.	170	sehr kurzer Strahl	423,0	0,5300	315	—
	140	kein Strahl mehr	417,2	0,5170	277,5	—
Die Capillare wird verkürzt.						
VI.	195	2 mm lang. Strahl	433,5	0,5510	125,5	—

Da ich nicht über einen erschütterungsfreien Platz verfüge, kostete es oft Mühe, ruhige Einstellungen zu erlangen. Wenn die Ausflussöffnung nicht ganz rein blieb, begann der Zerreisspunkt auch aus diesem Grunde auf und nieder zu schwanken, sodass keine ruhige Einstellung des Electrometermeniskus erfolgte. Im allgemeinen geben recht conisch in eine sehr feine Oeffnung verlaufende Ausflussöffnungen ruhige Strahlen und gute Resultate. Wenn man die Capillare in der Stichflamme in dem Momente schnell auszieht, wenn sie eben ganz zusammenläuft, erhält man gewöhnlich einen solchen Conus (Fig. 3). Man muss die Röhre dann bei *a* brechen (nicht feilen, weil dabei leicht Schmutz in die Oeffnung gelangt).

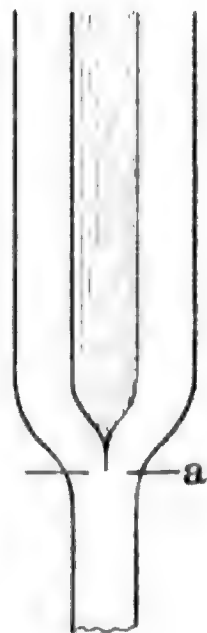


Fig. 3.

Mit einer solchen benutzen wir die Ruhe einer frühen Morgenstunde zu einer von allen Störungen befreiten Messung, aus welcher wir sehen können, welche Uebereinstimmung in den Resultaten mit unserer Electrode zu erzielen ist. Das Capillarelectrometer wurde überhaupt täglich controlirt und besonders vor und nach dieser Messung sorgfältig geaicht. Es zeigte vor und nachher keinen Unterschied. Ich gebe, wie in den vorigen Tabellen, wieder jede einzelne (aus besonderen Einstellungen gewonnene) beobachtete Zahl an. Ganz eingetaucht, wurde die Electrode nur für wenige niedere Drucke noch untersucht; die Zahlen finden sich unter den „Bemerkungen“.

(Siehe Tab. III p. 52.)

Aus den nachstehenden Tabellen ergibt sich das wichtige Resultat, dass die electromotorische Kraft zwischen dem Strahl und dem unteren Quecksilber oberhalb einer bestimmten Strahlgeschwindigkeit constant ist; dass sie ferner bei grosser Geschwindigkeit unabhängig ist von der Eigenthümlichkeit der Electrode und der Form des Strahles. Ich habe in der That keine einzige Electrode erhalten, welche nicht bei geeignetem Drucke die richtigen Werthe ergeben hätte; bei unruhigem Strahle war nur die Einstellung im Electrometer schwer zu bewerkstelligen. Wir betrachten

Tabelle III.

Quecksilber in Salzsäurelösung vom spec. Gew. 1,010 bei 18° C.

Electroden- höhe cm	Bis zum Zerreißen ein- tauchend		Bemerkungen
	<i>P</i> mm	<i>e</i> Dan.	
230	411,7 414,1 407,4 412,2	0,5090	4 mm langer Strahl
200	412,0 414,2 412,3	0,5110	3 " " "
170—168	412,9 413,6 412,6	0,5113	3 " " "
155—150	413,2 412,5 412,7	0,5110	3 " " "
130—125	412,8 412,3 412,5	0,5107	3 " " "
104—102	411,6 413,7 413,8	0,5112	2 " " "
88—87	412,3 414,2 413,2	0,5116	1 " " "
66—64	407,9 410,0 410,8	0,5035	0,5 " " "
53—52	407,3 409,1 409,0	0,5010	0,5 " " "
42	399,5 402,1 400,3	0,4860	0,5 " " "
37	389,8 384,2	0,4606	noch eben über der Oberfläche. Bei ganz eintauchender Spitze $P = 355,3$ $e = 0,401$
33	kein Strahl mehr; wenn die Leitung hergestellt ist, taucht die Spitze ganz ein.		ganz eingetaucht $P = 357,0$ $e = 0,4054$
nach 15 Min.			$P = 365,1$ $e = 0,4201$
32			
230	413,9	0,5127	3 mm langer Strahl.

sehr ruhiger Strahl

Am Schluss war die Oberfläche des Quecksilbers unter dem Strahl mit einer dünnen Schicht (Chlorür) bedeckt.

Diese Messungen bestehen also bezüglich der Genauigkeit nicht zurück hinter diejenigen constanter Ketten. Die Genauigkeit des Voltwerthes des Clark-Elementes reicht fast nicht mehr aus.

diese Constante unter den oben gegebenen Gesichtspunkten¹⁾ als die electromotorische Kraft zwischen dem Electrolyten und dem unteren Quecksilber. Die grosse Geschwindigkeit des Abfalles der Tropfen lässt es nicht zu einer Ladung derselben kommen, so lange sie mit der Electrode in metallischer Verbindung sind. Verringert sich die Geschwindigkeit unter eine bestimmte Grenze, so erhalten, wie man sieht, die Tropfen kleine Ladungen, aber immer noch weniger als wenn die Capillare dabei in der bisher üblichen Weise ganz eintaucht. Die Grenzggeschwindigkeit besteht bei der Electrode der Tab. I etwa für einen Druck von 50 cm, bei derjenigen der Tab. III für einen solchen von etwa 70 cm.

Man sieht ferner, dass der ganz eingetauchte Strahl eine um so grössere Ladung annimmt, je länger er ist und je mehr Oberfläche er dem Electrolyten bietet. Der gerippte Strahl der Electrode II und der sehr lange und compendiöse Strahl der Electrode IV der Tab. II ganz eingetaucht erhalten schon mehr als $\frac{4}{5}$ der Ladung, welche das untere Quecksilber hat.

Man erkennt weiter das Ostwald'sche Ergebniss, dass die Tropfelectroden bei wachsenden Drucken erst besser und dann wieder schlechter werden. Der Grund liegt nahe, da sich die ganz eingetauchten Electroden dann am besten erweisen, wenn eben die Strahlbildung aufgehört hat (Tab. I Druck 50—49 cm, Tab. III. Druck = 33 cm).

Wenn der Strahl eben ausbleibt, und man die Oberfläche des Electrolyten kurz unter die Electrode bringt, so ist die Leitung immer nur so lange hergestellt, als ein Tropfen besteht. Der schnelle Tropfenstrom erzeugt im Electrometer einen bleibenden Ausschlag und dieser entspricht immer noch einer grösseren electromotorischen Kraft, als wenn dann die Electrode ganz eintaucht. (Die hierher gehörigen Zahlen sind in den Tabellen mit einem * versehen). Die das Glas benetzende Flüssigkeit wird sich an den inneren Wandungen der Capillaren in die Höhe ziehen. Dieser

1) Exner und Tuma würden sie als die Potentialdifferenz zwischen dem Electrolyten und unoxydirtem Quecksilber (des Strahles) auffassen.

bereits von Exner und Tuma¹⁾ vermuthete Umstand erklärt Ostwald's vergebliche Mühen.

Ferner zeigt sich eine grosse Inconstanz der ganz eingetauchten Electroden, indem dieselben für gleiche Drucke nicht die gleichen Werthe wieder ergeben, wenn sie einige Zeit hindurch getropft haben (oben p. 44). Damit dürfte Ostwald's Versuch, ihre Fehler ein für allemal zu bestimmen, auch illusorisch sein.

Wir bestimmen mit unserer (jetzt immer 230 cm hohen) Electrode die electromotorische Kraft an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und verschiedenen Electrolyten, welche wir bereits aus früheren Versuchen²⁾ kennen, Versuchen, welche nach der einzigen einwandfreien, bisher bekannten capillarelectrometrischen Methode angestellt sind.

Die electromotorische Kraft des Daniell ($\text{Zn, ZnSO}_4, \text{CuSO}_4, \text{Cu}$), auf welche sich die Zahlen beziehen, wurde regelmässig mit zwei nach Vorschrift bereiteten Clarkelementen verglichen, erwies sich als sehr constant und betrug bei diesen, wie bei den bereits mitgetheilten Messungen, ¹ 1,3335 Clark bei 15,8° C., also 1,074 Volt. Die Bezeichnungen sind wie oben. Die Zahlen bedeuten Mittelwerthe mehrerer Einstellungen.

Tabelle IV.

Electromotorische Kraft $\text{Hg} | \text{HCl}$.

	$\frac{e}{H\text{Cl}}$	Spec. Gew. Temp.	bis zum Zerreispunkt		Ganz einget.
			P mm	e Dan.	P mm
0.558	2.029	1,010 18	412,7	0,5111	Tab. III
0.85	3.10	1,015 18	414,4	0,5146	359,0
2.12	7.74	1,0375 16,7	416,1	0,520	295,9
4.57	16.72	1,082 15,7	430,0	0,5482	310
6.70	24.47	1,121 18,9	443,9 0,5 + 86,7	0,5780 0,5750	384,8

1) Exner u. Tuma, Wien. Ber. 97. p. 923. 1888.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 40. p. 36. 1890.

Tabelle V. Electromotorische Kraft $\text{Hg} \mid \text{H}_2\text{SO}_4$.

Spec. Gew. Temp.	Bis zum Zerreisepunkt		Ganz eingetaucht	
	P mm 1 Dan. —	e Dan.	P mm 1 Dan. —	
Zn 1,006 17,5	291,6	0,6958		
1,105 16,3	215,4	0,7915	301,9	
1,123 17,4		0,8156		
1,170 15,5	155,0	0,8592	261	
1,190 20	143,8	0,871	474,8	
1,297 25,3	61,5	0,950	180	
1,580 30	1 Dan. + 157,7	1,1413 1,1750	eine Stunde dazwischen	Gasent- wicklung an den fallenden Tropfen
1,846	1 Dan. + 319,7	1,3410		

Electromotorische Kraft $\text{Hg} \mid \text{KOH}$.Die Lösung hat $\frac{1}{2}$ Jahr im Glasgefäß gestanden.

1,038 19	244,5	0,2448
1,477 19,5	12,7	0,0104

Tabelle VI. $\text{Hg} \mid \text{KCN}$. Das Salz ist schon alt und nicht rein.

Spec. Gew. Temp.	Bis zum Zerreisepunkt		Ganz eingetaucht	
	P mm	e Dan.	P mm	e Dan.
1,323 18,2	0,5 D.—380,7 0,1 D.— 59,6	0,0515 0,0510		
1,033 18,0	10,8 0,1 D.—104,9	> 0,0090	— 7,9 ¹⁾	—0,066
1,168 17	35,9	0,0298	kein Ausschl.	0
bei verkürztem Strahl u. kleiner Geschwindigkeit	35,1	0,0290	+ 1,7	+0,0014
1,050 17,5	21,0	0,0173	—10,5	—0,0087
	bei verkürztem Strahl und kleinerer Geschwindigk. $\frac{1}{2}$ d. früheren Electrodenhöhe		— 8,4	—0,0070

1) Ein Minuszeichen bedeutet die umgekehrte Richtung der Kraft,
also $\text{Hg} \mid \text{KCN}$, wie bei den übrigen Electrolyten.

Die Zahlen dieser Tabellen stimmen mit denjenigen unserer früheren capillarelectrometrischen Messungen in Anbetracht der Schwierigkeit dieser letzteren¹⁾ gut genug überein. Insbesondere zeigen sie dieselbe, dort constatirte Abhängigkeit von der Concentration der Lösung. Nehmen wir dazu den im Eingang eingehend beschriebenen Versuch mit der Lösung in unserem Capillarelectrometer, so können wir den Schluss ziehen, dass die electromotorische Kraft zwischen unserer Electrode und dem unteren Quecksilber gerade diejenige ist, welche im Capillarelectrometer (bei derselben Lösung) das Maximum der Capillaritätsconstante hervorruft.

Das Bestehen dieser Probe ist unter der Voraussetzung der Helmholtz'schen Anschauung eine nothwendige Bedingung für die Brauchbarkeit jeder Methode zur Messung der electromotorischen Kraft zwischen einem Metall und einem Electrolyten.

Bei den beiden concentrirten Schwefelsäurelösungen zeigte sich lebhafte Gasentwicklung an den fallenden Tropfen. Diese letzteren befinden sich ja dem Electrolyten gegenüber in demselben Zustande, welchen wir in dem früher benutzten 3 mm Rohr²⁾ durch kathodische äussere Polarisationskräfte herstellten. Wir haben früher bei den concentrirten Schwefelsäurelösungen die gleiche Gasentwicklung bereits für Kräfte weit unterhalb derjenigen des Maximums der Oberflächenspannung erhalten. Hr. Hittorf, welchem ich das Phänomen zeigte, machte mich darauf aufmerksam, dass das entwickelte Gas wahrscheinlich schweflige Säure sei und dass wahrscheinlich kein Wasserstoff frei werde. Zugleich mit der Gasentwicklung geht von den Tropfen Quecksilber in Lösung³⁾. Dabei sinkt die Temperatur der Lösung etwas. Infolge der Reibung der fallenden Tropfen wird nicht annähernd die nöthige Wärme zur Einleitung der Reaction geliefert. Es scheint, dass die electromotorische Kraft zwischen concentrirter Schwefelsäure und ruhendem Quecksilber das letztere vor einem chemischen Angriff schützt.

1) Es ist auch die Zunahme der electromotorischen Kraft $\text{Hg} | \text{H}_2\text{SO}_4$ mit der Zeit zu berücksichtigen, die aus Tab. I schon hervorgeht.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 39. p. 63. 1890; 40. p. 39 u. 42. 1890.

3) In Salzsäure zeigt das abgetropfte Hg eine Chlorürhaut (p. 52). Aehnliche chemische Wirkungen finden in vielen anderen Electrolyten statt (ZnSO_4).

Vielleicht hat der passive Zustand des Eisens in Salpetersäure einen ähnlichen Grund.

Die Cyankaliumlösung ist trotz ihrer geringen Reinheit interessant, weil sie eine Thatsache ergab, welche ich bereits früher nicht zu lösen vermochte.¹⁾ Aus den früheren Versuchen schloss ich, dass Quecksilber in Cyankaliumlösung negativ werde, ohne indessen das Maximum der Oberflächenspannung selber auffinden zu können. In allen Cyankaliumlösungen, reineren, wie weniger reinen (auch das jetzt wieder benutzte Salz war dabei), concentrirten, wie verdünnten, hatte das 3 mm Rohr Ausschläge nach der entgegengesetzten Richtung, als in anderen Electrolyten. Eine (Ostwald'sche) Tropfelectrode zeigte sich dagegen nur für die concentrirten Lösungen, für welche sich eine numerisch grössere Kraft vermuthen liess, positiv gegen das untere Quecksilber, dagegen in verdünnten negativ. Unsere jetzt verwendete Strahlelectrode zeigt, dass die Angaben des 3 mm Rohrs die richtigen sind und dass für jede Concentration der Cyankaliumlösung das Quecksilber in ihr negativ wird, und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösung ist. Die aus dem Werthe der Oberflächenspannung früher vermuthete²⁾ Grösse der electromotorischen Kraft ist nahe richtig. Liess man nun den Strahl weiter eintauchen, so zeigen sich die früheren widersprechenden Ergebnisse wieder. Die Tropfelectrode ist dann in verdünnten Lösungen wieder negativ gegen das untere Quecksilber, und zwar um so mehr, je schneller der Strahl fliesst. (Dabei bietet er dem Electrolyten zugleich auch mehr Oberfläche dar). Es scheint, dass das Quecksilber bei der Berührung mit KCN im Anfang noch viel stärker negativ ist, als wir es für die untere Quecksilbermasse wahrnehmen, welche längere Zeit in der Lösung liegt.

Schliesslich ergab die neue Electrode in concentrirter saurer Lösung von Mercuronitrat keine electromotorische Kraft zwischen Quecksilber und dieser Lösung in Uebereinstimmung mit früheren Resultaten.³⁾

1) F. Paschen, Wied. Ann. 40. p. 47 u. 48. 1890.

2) Auf der schematischen Curve p. 49.

3) Ich muss trotz Ostwald's anderer Ansicht hierüber (Referat im Märzhefte der Zeitschr. f. phys. Chem.) meinen Schluss aufrecht erhalten,



War bisher als einfachste electromotorische Kraft nur diejenige eines einfachen Elementes:

$$M_1 | E | M_2 \left(\begin{array}{l} M = \text{Metall} \\ E = \text{Electrolyt} \end{array} \right) = M_1 | E + E | M_2 + M_2 | M_1$$

der einwandfreien Messung zugänglich, so können wir jetzt an die Stelle des einen Metalles unsere Strahlelectrode setzen, vermeiden eine electromotorische Kraft und erhalten als einfachste messbare Kraft in diesem Falle diejenige:

$$M_1 | E | \text{Strahlelectr. (S)} = M_1 | E + Hg | M_1.$$

Messen wir auch diejenige $S | E | M_2 = M_2 | Hg + E | M_2$, und vergleichen die Summe der gemessenen Kräfte mit der Kraft des ganzen Elementes, so müssen beide natürlich übereinstimmen. Dies müsste indessen auch der Fall sein, wenn an unserer Electrode noch ein Potentialsprung vorhanden wäre, da dieser bei der Summation immer herausfällt (wenn er sich während der Messung nicht ändert). Hierdurch erklärt sich, wie bereits Exner und Tuma¹⁾ bemerkten, dass die Summe der von Moser und Miesler falsch bestimmten Einzelkräfte immer mit der Kraft des ganzen Elementes in Uebereinstimmung blieb. Auch über die Contactpotentialdifferenz der Metalle erfahren wir auf diese Weise nichts und die beobachteten Werthe $M | E | S$ sind alle noch mit der hypothetischen Contactpotentialdifferenz $Hg | M$ behaftet, welche indessen nach

dass in diesem Electrolyten keine Doppelschicht an der Trennungsfläche besteht (Verhalten der Strahl- und Tropfelectrode; oder man müsste schon eine solche Geschwindigkeit der Ladung des Quecksilbers in diesem Electrolyten voraussetzen, dass die Tropfen, welche in den anderen Electrolyten keine Ladung annehmen, so lange sie mit der Electrode in Verbindung stehen, in diesem Electrolyten bereits die ganze Ladung erhalten, welche Quecksilber überhaupt in ihm annehmen kann). Ferner ist es nicht möglich, an der Trennungsfläche $Hg | HgNO_3$ durch äussere Kräfte eine Doppelschicht zu bilden (kein Ausschlag im 3 mm Rohr). Aus dem Nichtvorhandensein einer Doppelschicht folgt, dass an der Trennungsfläche auch keine electromotorische Kraft und auch keine Potentialdifferenz bestehen. Eine Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Electrolyten ohne entsprechende Doppelschicht ist erst anzunehmen, wenn sie nachgewiesen wird. Die früher bemerkte, so bedeutende Erniedrigung der Oberflächenspannung der Trennungsfläche $Hg | HgNO_3$ ist auffällig.

1) Exner u. Tuma, Wien. Ber. 97. p. 949 Anm. 1888.

Edlund und den Messungen von Le Roux¹⁾ nur einen sehr kleinen Bruchtheil der ganzen gemessenen Kraft $M|E|S$ betragen soll. Die mit dem Luftcondensator gemessenen Werthe kommen wohl nicht mehr in Betracht. Der einzige von Pellat auf andere Weise²⁾ erhaltene Werth von 0,49 Volt für Hg Zn amalg. ist zweifelhaft.³⁾ Die ungetrübte electromotorische Kraft $M|E$ ist nach unserer Methode nur für das Quecksilber zu erhalten. Deshalb ist dieses oben eingehender behandelt und beschränke ich mich im Folgenden für andere Metalle auf die Angabe einiger Beobachtungsdaten, welche die Anwendbarkeit unserer Electrode zur Zerlegung der Elemente in die Einzelkräfte darthun können.

Die folgenden Messungen sind mit den mir gerade zur Verfügung stehenden Materialien gemacht. Wir geben die Mittelzahlen für die electromotorische Kraft mit ihren grössten Abweichungen von den Einzelbeobachtungen. Der Pfeil deutet die Richtung der electromotorischen Kraft an. Die berechnete Kraft (ber.) des Elements ist die Summe der Einzelkräfte, in welche es zerlegt wurde. Die Kraft des ganzen Elementes wurde gemessen, indem dieselbe durch unser Aichungsdaniell oder einen Bruchtheil desselben (wie zur Aichung durch Abzweigung gewonnen) so weit compensirt ward, dass der Restbetrag mit genügender Schärfe mittelst des Capillarelectrometers zu gewinnen war. Die electromotorische Kraft des hierzu und zu den Electrometeraichungen benutzten Daniell betrug für die nächstfolgenden Messungen 1,076 Volt, wenn sie nicht anders angegeben ist. In der leicht ersichtlichen symbolischen Bezeichnung bedeutet S den Quecksilberstrahl. Die Zahlen bedeuten, wie immer, Daniell.

Ausgeglühtes Platinblech und amalgamirtes Zink.

1) In H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,030 $t = 17,5^\circ C.$:

$$\text{Pt} | H_2SO_4 | S = 0,7377 \pm 0,0017$$

$$S | H_2SO_4 | Zn = 0,5683 \pm 0,0012$$

$$\text{Pt} | H_2SO_4 | Zn = \overset{\text{ber.}}{1,3060} \quad \overset{\text{beob.}}{1,3000} \quad \text{sofort nach der}$$

1) Le Roux, Compt. rend. 97. p. 1202 u. 1293. 1883.

2) Pellat, Compt. rend. 104. p. 1099. 1887.

3) W. Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. 1. p. 520. 1887.

Zusammensetzung 1,2910, wuchs schnell bis 1,3210, nahm wieder ab und betrug nach 2 Stunden 1,3000.

2) In HCl vom spec. Gew. 1,014 $t = 17,8^{\circ}$ C.:

$$\text{Pt} | \text{HCl} | \text{S} = 0,5142 \pm 0,0007$$

$$\text{S} | \text{HCl} | \text{Zn} = 0,5355 \pm 0,0030$$

$$\text{Pt} | \text{HCl} | \text{Zn} = \overset{\text{ber.}}{1,0497} \quad \overset{\text{beob.}}{1,0429} \quad \text{nahm von 1,0305}$$

bis zu diesem Werth zu, welchen es länger behielt.

3) In KCN vom spec. Gew. 1,163 $t = 17,7^{\circ}$ C.:

$$\text{Pt} | \text{KCN} | \text{S} = 0,0361 \text{ (unruhige Einstellung)}$$

$$\text{S} | \text{KCN} | \text{Zn} = 0,7810 \pm 0,0105$$

$$\text{Pt} | \text{KCN} | \text{Zn} = \overset{\text{ber.}}{0,8171} \quad \overset{\text{beob.}}{0,8110} \text{ (sofort nach dem}$$

Zusammensetzen 0,7765; nach 10 Minuten 0,8110, es schwankt um diesen Werth.)

Diese Elemente verdanken ihre Inconstanz nur dem Zink. Ein Herausnehmen und Wiedereinsetzen desselben bringt grosse Aenderungen. Machte man dieselbe Manipulation mit dem Platinblech, so erhielt man stets genau die eben vorher abgelesene Einstellung wieder. (Das Element blieb stets wegen des grossen Widerstandes im Capillarelektrometer so gut, wie geöffnet.)

Platin (ausgeglühtes Blech) und Kohle (aus einem oft gebrauchten Chromsäureelement).

Electromotorische Kraft des Vergleich-Daniell gleich 1,075 Volt.

1) In HNO_3 vom spec. Gew. 1,0595 $t = 17,7^{\circ}$ C.

Ein mit seinem Rande kurz unter der Oberfläche der Säure befindliches kleines Bechergläschen nahm die abfliessende Quecksilbermasse auf. Vorkehrungen zur Entfernung des in Lösung gehenden Quecksilbers sind schwer zu treffen, schnelle Beobachtung daher unerlässlich.

$$\text{C} | \text{HNO}_3 | \text{S} = 1,2446 \pm 0,0017$$

$$\text{S} | \text{HNO}_3 | \text{Pt} = 0,8790 \pm 0,0019$$

$$\text{C} | \text{HNO}_3 | \text{Pt} = \overset{\text{ber.}}{0,3656} \quad \overset{\text{beob.}}{0,3569}$$

2) In HNO_3 vom spec. Gew. 1,125 $t = 18,7^\circ \text{C.}$:

$$\text{Pt} | \text{HNO}_3 | \text{S} = \text{sofort} = 1,1845$$

nimmt erst zu bis 1,2505 und wieder ab; nach $\frac{1}{2}$ Stde. 1,1946.

$$\text{S} | \text{HNO}_3 | \text{C} = 1,3626 \pm 0,0005 \text{ bleibt constant.}$$

$$\text{Pt} | \text{HNO}_3 | \text{C} \text{ sofort nach dem Eintauchen } 0,3841,$$

nimmt schnell ab; nach etwa 15 Min. = 0,1474.

Gegenüber der grossen Inconstanz der electromotorischen Kraft am Platin veränderte sich diejenige an der Kohle wenig.

Wir bringen statt des Platins ein zersetzbares Metall in die Salpetersäure.

Kohle und Zink (amalg.).

1) In Salpetersäure vom spec. Gew. 1,0595 $t = 17,7^\circ \text{C.}$:

$$\text{Zn} | \text{HNO}_3 | \text{S} = 0,4316 \pm 0,0026$$

$$\text{S} | \text{HNO}_3 | \text{C} \text{ nimmt langsam zu bis } 1,2200,$$

dieser Werth scheint länger beibehalten zu werden.

$$\text{Zn} | \text{HNO}_3 | \text{C} = 1,6543 \text{ schwankt.}$$

2) In Schwefelsäurelösung von Kaliumdichromat (1 Volumth. H_2SO_4 : 10 Volumth. H_2O mit dem Salz gesättigt).

Hier, wie in den vorigen, das Quecksilber angreifenden Säuren, befindet sich ebenfalls das Auffangegefäss unter dem Strahl.

$$\text{Zn} | \text{Kal-dichr.} | \text{C} = 1,7772 \pm 0,0059$$

$$\text{Zn} | \text{Kal-dichr.} | \text{S} = 1,3264 \pm 0,0031$$

$$\text{S} | \text{Kal-dichr.} | \text{C} = 0,4726 \pm 0,0006$$

$$\text{Zn} | \text{Kal-dichr.} | \text{C} = 1,8146 \pm 0,0010$$

das Mittel ist 1,7959, ber. 1,7990.

Zur Messung der electromotorischen Kraft zweier Flüssigkeiten haben Bichat und Blondlot¹⁾ eine einwandfreie (capillarelectrometrische) Methode benutzt. Dieselbe gibt indessen nur sehr rohe Werthe und ist nur für solche Flüssigkeiten brauchbar, in welchen mit dem Capillarelectrometer die electromotorische Kraft des Maximum der Oberflächenspannung zu bestimmen ist.

1) Bichat u. Blondlot, Compt. rend. 100. p. 791. 1885.

Unsere Electrode gestattet, diese electromotorische Kraft für zwei beliebige Flüssigkeiten mit erheblicher Genauigkeit zu bestimmen, und zwar ungetrübt durch irgend welche Contactpotentialdifferenzen zwischen Metallen. Wir brauchen nur zwei Strahlelectroden je über eine der in Berührung befindlichen Flüssigkeiten zu setzen, und ihre Potentialdifferenz zu bestimmen.

Wir stellen die eine Electrode S_1 (Fig. 4) fest auf, die Flüssigkeit F_1 auf einem Horizont H_1 darunter, die zweite Elec-

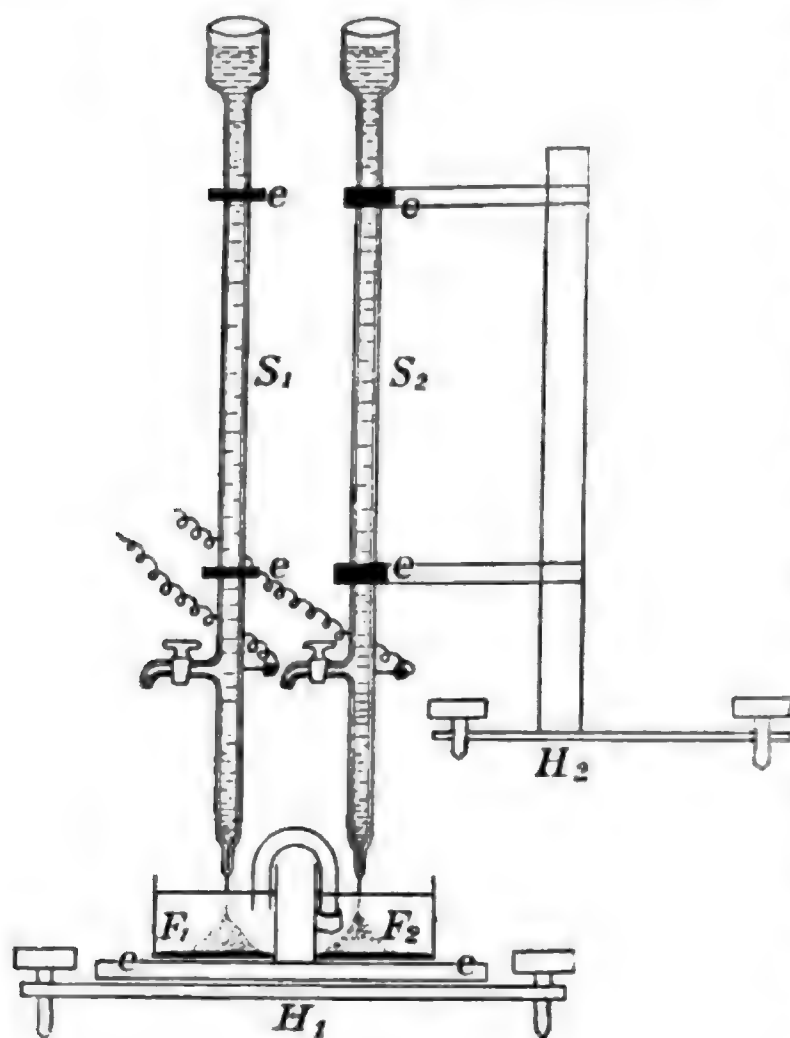


Fig. 4.

trode S_2 auf einen zweiten Horizont H_2 über die Flüssigkeit F_2 , welche sich ebenfalls auf dem Horizont H_1 befindet. Beide Flüssigkeiten, wie die Electroden, sind isolirt durch Ebonit e .

Zum Justiren lassen wir zunächst S_2 ganz in F_2 tauchen und justiren (mit Hülfe des Capillarelektrometers) S_1 , sodass der Zerreisspunkt des Strahles mit der Oberfläche von F_1 zusammenfällt. Dann heben wir S_2 langsam bis

zur richtigen Stellung, was ebenfalls am besten mit Hülfe des Capillarelektrometers zu beurtheilen ist. (Man muss sich nur vorher überlegen, ob man auf ein Minimum oder Maximum des Ausschlages im Electrometer einzustellen hat. Der Quecksilberstrahl wird ja in allen bisher untersuchten Electrolyten bis auf KCN beim zu weiten Eintauchen positiv.)

Diese Beobachtungen erfordern die äusserste Ruhe bei der Strahlen.

Zunächst lassen wir die beiden Strahlen in denselben Electrolyten fließen und zwar verdünnte Schwefelsäure. Taucht S_2 noch ganz ein und ist S_1 richtig justirt, so erweist sich S_2 positiv gegen S_1 (um den Betrag der Ladung seines Strahles). Mit dem Heben von S_2 wird der Ausschlag kleiner und ist Null, wenn S_2 richtig einsteht.* Nur, wenn dann der Electrometermeniscus einige Zeit ruhig auf seiner Nulllage bleibt, sind die Strahlen und die Ruhe des Beobachtungsraumes für die folgenden Messungen geeignet. Ich habe mich von der Möglichkeit der Herstellung dieser Ruhe für mehrere Electrolyten (ZnSO_4 , CuSO_4) überzeugt. Stehen beide Electroden richtig ein, so genügt ein sehr geringes Drehen an der Schraube eines der zwei Horizonte, um Schwankungen herbeizuführen. Immer wird der weiter eintauchende Strahl positiv gegen den richtig justirten.

Wir unternehmen die Zerlegung des Daniell'schen Elementes, bestehend aus den zum Aichungsdaniell benutzten Materialien, nämlich: ausgeglühtem und blank geschmirgeltem Kupferblech, Kupfersulfat vom spec. Gew. 1,184 bei 18°C ., Zinksulfat vom spec. Gew. 1,417 bei 18°C . und einer amalgamirten Zinkstange. Das in einem Thoncylinder befindliche Kupfersulfat steht in der Zinksulfatlösung. (Im Aichungsdaniell lagern beide Flüssigkeiten ohne Thonwand übereinander.)

Die gewonnenen Daten sind: Das Aichungsdaniell = 1,076 Volt.

$\text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4$	$= 0,4313 \pm 0,0037$
$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{S}$	$= 0,5382 \pm 0,0005$
$\text{S} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$	$= 0,0194 \pm 0,0050$
$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$	$\begin{matrix} \text{ber.} & \text{beob.} \\ = 0,9889 & 0,9823 \end{matrix}$

Wir bemerken, dass sich die Vertheilung der electromotorischen Kräfte stark infolge der Diffusion der Lösungen in einander mit der Zeit ändert. Ein zweiter Versuch mit einem lange zusammengesetzt gestandenen Element, dessen Zinksulfat merklich mit Kupfersulfat gemischt und übrigens auch etwas weniger concentrirt war, ergibt:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4 & = & 0,3148 \pm 0,0141 \\
 \xrightarrow{\hspace{1cm}} & & \\
 \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{S} & = & 0,6635 \pm 0,0140 \\
 \xrightarrow{\hspace{1cm}} & & \\
 \text{S} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} & = & 0,0189 \pm 0,0025 \\
 \xrightarrow{\hspace{1cm}} & & \\
 \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} & = & \begin{array}{cc} \text{ber.} & \text{beob.} \\ 0,9972 & 0,9926 \end{array}
 \end{array}$$

Der erste Versuch wurde in früher Morgenstunde bei grosser Ruhe des Beobachtungsraumes angestellt; der letztere nicht. Er trägt deutlich die Spuren der Erschütterungen, unter welchen er nur mit grosser Mühe bewerkstelligt wurde.

Erschweren Erschütterungen schon die immerhin schwierige Beobachtung mit einem Strahle, so machen sie die ruhige Einstellung zweier Strahlen vollends fast unmöglich. Da ich mir die nöthige Ruhe des Raumes nur ausnahmsweise verschaffen konnte, verliess ich die Versuche nach dieser Methode und wandte mich zu der folgenden.

Der Versuch:

$$\text{M} \mid \text{F}_1 \mid \text{F}_2 \mid \text{S} = \text{M} \mid \text{F}_1 + \text{F}_1 \mid \text{F}_2 + \text{Hg} \mid \text{M},$$

combinirt mit demjenigen:

$$\text{M} \mid \text{F}_1 \mid \text{S} = \text{M} \mid \text{F}_1 + \text{Hg} \mid \text{M},$$

gibt die electromotorische Kraft F_1, F_2 (ebenfalls ungetrübt durch Metallpotentialdifferenzen).

Nach diesem Schema haben wir das Daniell zum zweiten Male untersucht. Wir gewinnen die Kraft zwischen den Flüssigkeiten zweimal durch voneinander unabhängige Beobachtungen, wenn wir für M einmal das Cu, und zum anderen das Zn wählen. Die schnelle Diffusion der Lösungen wurde dadurch verhindert, dass jede Lösung ihren eigenen Napf erhielt. Sie standen durch einen mit der gleichen Zinksulfatlösung gefüllten Heber in Verbindung, der gegen das Kupfersulfat durch ein Stück Thierblase geschlossen war (Fig. 4). Das Zinksulfat war durch Kochen mit Baryumcarbonat neutralisirt und zum specifischen Gewicht 1,456 bei 16,9° C. concentrirt. Spec. Gew. der Kupfersulfatlösung = 1,167 bei 16,5° C. Das Aichungsdaniell betrug 1,075 Volt.

Schaltung des Versuches	Sofort nach der Zusammensetzung	Nach 1 Stunde
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{S}$ →	$0,9695 \pm 0,0013$	$0,9818 \pm 0,0040$
$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{S}$ →	$0,5187 \pm 0,0003$	$0,5194 \pm 0,0005$
also: $\text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4$ →	$0,4508$	$0,4624$
$\text{S} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$ →	$0,4873 \pm 0,0003$	$0,4870 \pm 0,0009$
$\text{S} \text{CuSO}_4 \text{Cu}$ →	$0,0375 \pm 0,0038$ schwankt	$0,0196 \pm 0,0048$
also: $\text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4$ →	$0,4498$	$0,4674$

Die Kraft des zusammengesetzten Elementes fand sich gleich $1,0046 \pm 0,0,1$.

Wenn der Strahl in concentrirter Zinksulfatlösung stand, wurden stets sehr ruhige Einstellungen erhalten.¹⁾ Der Strahl war nicht so empfindlich gegen geringes Heben der Flüssigkeitsoberfläche und zeigte erst bei weiterem Eintauchen eine Ladung an. Anders in Kupfersulfatlösung. Hier machte nur ein äusserst ruhiger Strahl die genaue Einstellung auf den Zerreisspunkt möglich. Tauchte er um ein Geringes tiefer ein, so zuckte der Electrometermeniscus sofort um ein Beträchtliches aus seiner vorherigen Ruhelage. Die Kraft $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$ hat nur einen geringen positiven (das Kupfer) Werth. Tauchte der Strahl ein wenig zu tief oder gar ganz ein, so bewegte sich der Electrometermeniscus auf der andern Seite von seiner Ruhelage und zeigte eine Umkehrung der Richtung der Kraft an. Die Electrode nimmt nämlich ganz eingetaucht bereits ein positiveres Potential dem Kupfersulfat gegenüber an, als das Kupfer in demselben hat. Ich bestimmte die electromotorische Kraft $\text{Hg} | \text{CuSO}_4$ (spec. Gew. $= 1,185 \text{ } t = 17$) mit einer sehr kurz- und feinstrahligen Electrode zu $0,2610 \text{ Dan.}$, wenn der Zerreisspunkt in die Oberfläche fiel, und zu $0,2174$, wenn die Spitze ganz eintauchte. Also nahm der ganz eingetauchte Strahl die Ladung $0,0436 \text{ Daniell}$ an. Andererseits ist der oben für $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{S}$ ge-

1) Ueberhaupt in zähflüssigeren Lösungen (concentrirte Schwefelsäure, Cyankalium), welche die Constanz des Strahles zu begünstigen scheinen.

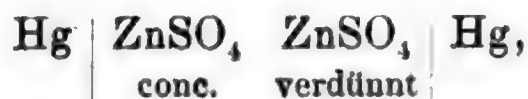
gebene Werth 0,0375 Dan. einer der grössten, welche ich überhaupt hierfür bei verschiedenen Beschaffenheiten der Lösung fand. Eine gewöhnliche Tropfelectrode, in bisher üblicher Weise gehandhabt, wird so unter Umständen eine Kraft als negativ erscheinen lassen, welche in Wirklichkeit einen kleinen positiven Werth hat.

Die electromotorische Kraft $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{S}$ sinkt mit steigender Concentration der Lösung:

Spec. Gew.	$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{S}$
1,417 17,7	0,5382
sorgfältig neutra- lisirt { 1,4350 17,8	0,5210
1,456 16,9	0,5190

In der Lösung vom spec. Gew. 1,4350 wurde mit einem amalgamirten, aber blank geschabten Stabe von reinem Zink der Werth 0,5044 gefunden.¹⁾ Die Kraft $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{S}$ steigt, wenn im Daniell Kupfersulfat in das Zinksulfat hindiffundirt ist. Zugleich nimmt dann die Kraft $\text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4$ ab. Die Gesamtkraft des Daniell steigt dabei etwas, wie bekannt.

Auf dieselbe Weise untersuchte ich schliesslich eine Kette:



welche ihre electromotorische Kraft nur der verschiedenen Concentration ihrer chemisch gleichen Flüssigkeiten verdankt.

Die Flüssigkeiten befanden sich, wie beim letzten Daniell, in getrennten, heberförmig communicirenden Gefässen. Der Heber enthielt von der einen Lösung, diese war durch ein Stück Thierblase von der anderen getrennt. Das unten in

1) Nach Pellat, Ann. de chim. et de phys. 19. p. 565. 1890, wäre anzunehmen: $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 = 0$ und $\text{Hg} | \text{Zn} = 0,5044$, analog für $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{S}$. Pellat findet auf andere Weise den Werth 0,49 Dan. für $\text{Hg} | \text{Zn amalg.}$, Compt. rend. 104. p. 1099. 1887.

den Näpfen liegende Quecksilber war durch Platindrähte abgeleitet, welche umschmolzene Glasröhrchen vom Electrolyten isolirten.

Ich erhielt im Anfange keine regelmässigen Resultate. Die Richtung der electromotorischen Kraft zwischen den Lösungen war zwar stets von der concentrirteren zur verdünnten, doch wichen die numerischen Beträge oft recht erheblich voneinander ab, je nachdem ich den nacheinander über den zwei Lösungen fliessenden Strahl mit der einen oder anderen Quecksilberoberfläche verglich. Sie veränderten sich ferner mit der Zeit, ebenso, wie die Gesamtkraft der Kette, welche sehr schwankte, manchmal (bei geringeren Concentrationsunterschieden der Lösungen) sogar ihr Zeichen wechselte. Ich vermuthete, dass in den ruhig stehenden Näpfen die an das Quecksilber grenzende Lösungsschicht mit der Zeit bedeutend concentrirter wurde, als an der Oberfläche, und dass dieser Umstand die Unregelmässigkeiten verschuldete. Denn, als jeder Napf mit einem geeigneten Rührer versehen wurde, der vor der Einstellung gehörig in Thätigkeit gesetzt ward, verringerten sich die Abweichungen beträchtlich. Vielleicht mögen auch die vom Strahl zu den unteren Quecksilbermassen gelangenden zahlreichen Tropfen geringe Störungen¹⁾ verursacht haben; doch vermag ich diesen Umstand nicht sicher zu entscheiden. Bei den früheren Versuchen mit den Säurelösungen und Quecksilber konnte jedenfalls kein Unterschied gefunden werden, ob das herabfliessende Quecksilber durch ein kleines ganz eintauchendes Näpfchen vom unteren Quecksilber getrennt gehalten wurde oder nicht.²⁾ Unter den drei im Folgenden angegebenen Messungsreihen zeigt die erste die bemerkten Unregelmässigkeiten; die Lösungen hatten 2 Stunden vor dem Versuch ohne erhebliche Erschütterung gestanden, und erlitten während desselben eine solche nur, soweit sie das Auf- und Abschrauben des Hori-

1) Vgl. W. Ostwald, l. c. p. 590.

2) Soweit ich sehe, können diese Tropfen nur dann stören, wenn sie, unten angekommen, noch nicht die dem Hg in dem betreffenden Electrolyten eigene Ladung angenommen haben. Dies wird einmal von der Fallstrecke im Electrolyten, vor Allem aber von der Ladungsgeschwindigkeit des Hg in ihm abhängen.

zontes mit sich brachte. Die verdünntere Lösung I dieses Versuches hatte übrigens das spec. Gew. 1,041 bei 17,0°. In den folgenden zwei Messungsreihen wurde das Entstehen von Concentrationsunterschieden in derselben Lösung durch Rühren verhindert. In der einen stand ausserdem ein Auffangegefäss aus Glas für das fallende Quecksilber unter der Oberfläche, in der anderen vereinigte sich das Quecksilber des Strahles mit der unteren Quecksilbermasse. Die electromotorische Kraft des Aichungsdaniell, auf welches sich die Zahlen beziehen, war 1,0760 Volt.

Spec. Gew. der Lös. I = 1,034 $t = 16,6$,

II = 1,436 $t = 16,5$.

Beobachtet:

Nr.	Art der Schaltung	Reihe I, ohne Rühren 2 Stdn. gestand.	Reihe II, mit Rührvorrichtung ohne Auffangegefäss	nach 1 Stde. m. Auffangegef.
1	Hg II I Hg →	0,0863—0,0911	0,0268	0,0307
2	Hg I II S ←	0,6686	0,6353	0,6370
3	Hg I S ←	0,6493	0,6024	0,6003
4	Hg II I Hg →	0,0653	0,0276	0,0329
5	Hg II I S ←	0,5609	0,5694	0,5698
6	Hg II S ←	0,6042	0,6067	0,6063
7	Hg II I Hg →	0,0617	0,0346	0,0323
Berechnet aus:				
2 u. 3	I II ←	0,0193	0,0329	0,0367
5 u. 6	←	0,0433	0,0373	0,0365
2 u. 6	Hg II I Hg →	0,0644	0,0286	0,0307
3 u. 5	→	0,0884	0,0330	0,0305

Zwischen zwei Zinksulfatlösungen von der angegebenen Concentrationsverschiedenheit existirt also eine zur verdünnten hin gerichtete electromotorische Kraft von 0,0359 Dan. Zu bemerken ist, dass die electromotorische Kraft $\text{Hg} | \text{ZnSO}_4$ in der Reihe I etwas anders von der Concentration beeinflusst erscheint, als in der Reihe II.

In der letzten Reihe bleiben die bemerkten Unregelmässigkeiten vollständig aus.

Das Analogon der Strahlelectrode für feste Metalle wäre ein Metallrad mit scharfem Rande, welches so justirt ist, dass sein Rand die Oberfläche des Electrolyten eben streift, und dann mit solcher Geschwindigkeit rotirt, dass jedes Randtheilchen nur so kurze Zeit mit dem Electrolyten in Berührung ist, dass es sich in dieser Zeit noch nicht mit einer Doppelschicht versieht. Die Ausführung scheitert daran, dass jedes Metalltheilchen immer vor dem Eintauchen längere Zeit mit der feuchten Luft in Berührung ist, und besonders daran, dass es, einmal eingetaucht, benetzt bleibt und also Gelegenheit erhält, sich mit einer Doppelschicht zu versehen, welche beim nächsten Eintauchen zur Geltung kommt. Indessen ist es möglich, den Anfang der zu erwartenden Erscheinung genau, wie bei einer schlechten Tropfelectrode, zu sehen. Ein rotirendes Platinrädchen verhielt sich negativ gegen dasjenige Stück Platinblech, aus dem es geschnitten war, und zwar in Lösungen von H_2SO_4 , HCl und ZnSO_4 . Ein rotirendes Zinkrädchen verhielt sich positiv gegen Zinkblech aus demselben Stück in Lösungen von H_2SO_4 und ZnSO_4 .

Die Rädchen befanden sich auf der Drehaxe eines zu optischen Zwecken dienenden metallenen Uhrwerkes. Letzteres war sorgfältig isolirt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Da die bisher üblichen Tropfelectroden eine Ladung der Electrode gegen den Electrolyten durch noch so reichlichen Tropfenabfall nicht zu annulliren vermögen, wird die Einrichtung so getroffen, dass es gar nicht erst zu einer Ladung der Electrode kommen kann. Dazu dient ein schnell fließender feiner Quecksilberstrahl, welcher mit derjenigen Stelle die Oberfläche der Flüssigkeit durchdringt, an welcher er sich in von einander getrennte Tropfen auflöst. Diese Electrode ist mit keiner Potentialdifferenz gegen den Electrolyten behaftet.

2. Beweis: Die electromotorische Kraft zwischen dieser Electrode und ruhendem Quecksilber, welches mit demselben Electrolyten in Berührung ist, findet sich:

a) von einer bestimmten Geschwindigkeit des Fliessens an constant, und zwar unabhängig:

α) von der Strahlgeschwindigkeit,

β) von den Eigenthümlichkeiten der benutzten Electrode.

b) als genau diejenige, welche das Capillarelectrometer als die electromotorische Kraft zwischen dem Electrolyten und dem unteren Quecksilber angibt.

3. Einige Beispiele zeigen die Anwendbarkeit dieser Electrode zur Bestimmung der electromotorischen Kraft:

a) Metall | Electrolyt + Quecksilber | Metall (die letztere Metallcontactpotentialdifferenz ist nicht eliminirbar, ausser für Quecksilber),

b) zwischen zwei verschiedenen Electrolyten:

α) durch eine Messung mit zwei Electroden,

β) durch zwei Messungen mit einer Electrode.

Münster, den 18. Juni 1890.

IV. Ueber Nachwirkungsänderungen des Widerstandes hartgezogener Drähte; von Paul Cohn.

(Hierzu Taf. I Fig. 1 u. 2.)

Dass die electriche Leitungsfähigkeit hartgezogener oder gepresster Drähte nicht nur durch Ausglühen, sondern auch schon durch mässige Erwärmung eine bleibende Aenderung erfährt, ist zuerst von Matthiessen und v. Bose¹⁾ gefunden worden. Bemerkenswerth ist bei den von ihnen gemachten Angaben, dass diese Aenderungen, obgleich nur an reinen Metallen beobachtet wurde, bei Drähten desselben Metalles häufig sehr verschieden waren. Dieselbe Erscheinung fand Bergmann²⁾ bei Metallplatten, und zwar sowohl an Stücken von gewalztem Metallblech, als auch an galvanisch niedergeschlagenen Platten. Durch mikroskopische Untersuchung stellte Kalischer³⁾ fest, dass durch Erwärmen Drähte der meisten Metalle krystallinische Structur erhielten; durch diese Structuränderungen wären daher die Aenderungen des Widerstandes wenigstens theilweise zu erklären.

Widerstandsänderungen an hartgezogenen Drähten finden, wie in neuerer Zeit mehrfach beobachtet worden ist, freilich in geringerem Grade, auch bei gewöhnlicher Temperatur statt und sind selbst, wenn schon eine längere Zeit nach dem Ziehen verflossen ist, bei grossen Zeitintervallen noch merklich. Ebenso erfolgen auch bei einem schon längere Zeit lagernden Draht, nachdem derselbe in eine Spirale aufgewickelt worden ist, kleine Widerstandsänderungen. Diese Thatsachen, die ich durch eigene Beobachtungen bestätigt fand, deuten darauf hin, dass die in Rede stehenden Aenderungen als eine Nachwirkungserscheinung aufzufassen sind, deren Eintreten eine Folge der Gestalts- und Structuränderungen ist, welche der Draht durch

1) Matthiessen u. v. Bose, Pogg. Ann. 115. p. 353. 1862.

2) Bergmann, Wied. Ann. 36. p. 783. 1898.

3) Kalischer, Karl's Rep. f. Experimentalphys. 18. p. 292. 1882.

das Ziehen und durch etwaige andere mechanische Einwirkungen erfährt. Wie die elastischen Nachwirkungen werden auch diese Widerstandsänderungen durch Temperaturerhöhung beschleunigt.

Um mit dieser Auffassung die Beobachtungen von Kallischer zu vereinigen, müsste man entweder annehmen, dass auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eine, wenn auch nur schwache, Umwandlung in den krystallinen Zustand vor sich geht, die sich bisher der directen Beobachtung entzogen hat, dass also die Nachwirkung des Ziehens in einer solchen Structuränderung besteht, und dass diese die Ursache der Widerstandsänderung ist; oder es wäre bei hohen Temperaturen ein Zusammenwirken zweier Ursachen anzunehmen, nämlich ausser jenen Structuränderungen noch eine mehr directe Nachwirkung der vorangegangenen mechanischen Einwirkungen, welche letztere Ursache bei Zimmertemperatur allein wirksam ist. Dass man wenigstens in gewissen Fällen zwei verschiedenartige Ursachen anzunehmen habe, folgern Feussner und Lindeck¹⁾ aus ihren Beobachtungen an Metallegierungen.

Welche specielle Vorstellung von den Ursachen der betrachteten Widerstandsänderungen man sich aber auch bilden mag, jedenfalls wird durch die genannten Ergebnisse der Gedanke an eine Verwandtschaft mit den sonst beobachteten Erscheinungen elastischer Nachwirkung überaus nahe gelegt. Dadurch erscheint *eine Untersuchung des zeitlichen Verlaufes dieser Widerstandsänderungen*, über den meines Wissens bisher noch keine Beobachtungen vorliegen, geboten. *Die Ermittlung desselben für einige Metalle bei verschiedenen Temperaturen ist der Zweck der von mir angestellten Beobachtungen.* Die Anregung zu der Arbeit verdanke ich meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Volkmann. Derselbe hat mich auch im Verlauf meiner Arbeit mehrfach durch seinen Rath unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank abstatte.

1) Feussner u. Lindeck, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. 9. Jahrg. 1889. p. 323.

§ 1. Die Beobachtungsmethode.

Mein Beobachtungsverfahren bestand darin, dass ich nach erfolgter Widerstandsbestimmung bei der Zimmertemperatur ϑ_0 den Draht eine gewisse Zeit hindurch auf eine bestimmte höhere Temperatur ϑ brachte und dann nach eingetretener Abkühlung von neuem den Widerstand des Drahtes bei der früheren Temperatur ϑ_0 bestimmte. Dann erfolgte eine neue Erhitzung auf die Temperatur ϑ mit sich anschliessender Widerstandsbestimmung bei ϑ_0 u. s. f.¹⁾ Um es mit einer genau angebbaren Erhitzungszeit und -temperatur zu thun zu haben, geschah das Erhitzen und Abkühlen stets durch schnelles Eintauchen in Flüssigkeitsbäder von den Temperaturen ϑ und ϑ_0 . Es zeigten sich hierbei die Widerstandsänderungen nur abhängig von der gesamten verflossenen Erhitzungszeit, unabhängig von der Anzahl und Grösse der einzelnen Erhitzungsintervalle. Somit konnte ich für eine bestimmte Erhitzungstemperatur die Abhängigkeit der Widerstandsänderungen von der Erhitzungszeit nach dem obigen Verfahren durch Beobachtungen an einem Draht feststellen. Da die Aenderungen in gleichen Zeiten schnell an Grösse abnehmen, nahm ich anfangs kleine, dann mehr und mehr wachsende Erhitzungszeiträume.

Meine definitiven Beobachtungen sind an Platin und Silber angestellt. Die Silberdrähte wurden einer als rein gekauften Sorte entnommen; eine Analyse, die Herr Prof. Lossen in

1) An sich wäre es wünschenswerth, an Stelle der durch die Erhitzung veranlassten bleibenden Aenderungen des Widerstandes bei der Zimmertemperatur die bleibenden Aenderungen bei der Erhitzungstemperatur selbst zu beobachten. In diesen tritt die Erscheinung einfacher, in jenen nur mittelbar zu Tage. Sicher ist die Gesamtgrösse beider Aenderungen eine verschiedene, da, wie ich beobachtete, die Widerstandsänderungen auch von Aenderungen des Temperaturcoefficienten begleitet waren. Der Ausführung dieses modificirten Beobachtungsverfahrens stehen aber sehr bedeutende Hindernisse entgegen. Einmal dürfte es bei hohen Temperaturen sehr schwer sein, die für eine genaue Widerstandsmessung erforderliche Temperaturconstanz zu erzielen — schon bei mässiger Genauigkeit der Messung, deren Fehler kleiner als $\frac{1}{10000}$ des Widerstandes sein soll, dürfen die Temperaturschwankungen $0,03^\circ$ nicht übersteigen. Zweitens sind bei hohen Temperaturen anfangs so schnelle Widerstandsänderungen zu erwarten, dass sich eine genaue Messung kaum anstellen liesse.

dem hiesigen chemischen Laboratorium ausführen zu lassen die Güte hatte, ergab 0,4 Proc. fremder Bestandtheile. Die benutzte Platinsorte enthielt nach einer nur qualitativen Analyse andere Platinmetalle, vornehmlich Iridium. Da die auf Quecksilber bezogene Leitungsfähigkeit des Platins nur 4,4 war, ist eine beträchtliche Verunreinigung durch diese Metalle sehr wahrscheinlich.

Anfänglich untersuchte ich namentlich Kupfer, doch störte hier das Angreifen seitens des Leinöls im Erhitzungsbade, welches nach Matthiessen und von Bose überhaupt bei den meisten Metallen eintritt. Das von ihnen angewandte Mittel, die Drähte zu firnissen, verlangsamt den Wärmeausgleich zwischen Draht und Flüssigkeitsbad und versagt ausserdem bei hohen Temperaturen. Man wird daher solche angreifbaren Metalle bei einer entsprechenden Untersuchung etwa mit einem dünnen Goldüberzug zu versehen haben. Auch bei Silber wäre ein Angreifen denkbar. Da ich indess an diesem Metall nie eine Widerstandszunahme erhielt, so kann der Einfluss des Angreifens, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls nur äusserst gering gewesen sein. Ueberhaupt war es ein günstiger Umstand, dass bei den von mir untersuchten Metallen die Aenderungen in einer Widerstandsabnahme bestehen, während alle störenden Einflüsse, wie Lockerung der Löthstellen, Angreifen der Metalloberfläche durch Berührung mit Quecksilber sich durch Zunahme des Widerstandes bemerkbar machen.

An zwei Drähten desselben Metalls erhielt ich bei gleicher Erhitzungstemperatur erst dann übereinstimmende Resultate, als ich auf genau gleiche Herstellung derselben achtete. Auch hieraus erkennt man den wesentlichen Einfluss der vorangegangenen mechanischen Einwirkungen. Für die definitiven Beobachtungen wurde daher, um die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Resultate miteinander vergleichen zu können, der ganze erforderliche Drahtvorrath eines Metalles zusammen, und zwar nach dem folgenden Verfahren hergestellt. Vor dem Ziehen wurde der Draht in eine Spirale gewickelt und in einer Glasröhre mehrere Minuten lang ausgeglüht. Dann wurde das eine Ende der Spirale durch das Zieheisen gesteckt und an einen Draht angelöthet, dessen anderes Ende an einer Walze befestigt war. Die Walze wurde nun vermit-

telst eines Räderwerks durch eine nach dem Tacte einer Uhr mit der Hand gedrehte Kurbel in langsame, gleichmässige Umdrehung versetzt und dadurch der Draht mit gleichmässiger Geschwindigkeit durch das Zieheisen gezogen und dann auf die Walze aufgewickelt. Die Zuggeschwindigkeit betrug 3 mm in der Secunde. Der Platindraht wurde so durch 6, der Silberdraht durch 4 Ziehlöcher gezogen, beide bis auf das 2- bis $2\frac{1}{2}$ -fache der ursprünglichen Länge. Später wurde dann jeder Draht einzeln an der Drehbank in eine Spirale von ca. 1 cm Durchmesser aufgewickelt. In der That zeigten nun wenigstens bei Platin mehrere so erhaltene Drähte bei derselben Temperatur fast völlig gleiche Widerstandsänderungen, während bei Silber stets kleine Verschiedenheiten zurückblieben. Zum Vergleich habe ich auch einige Beobachtungen an Drähten derselben Metallsorten angestellt, die — ohne die obige Vorrichtung, also nicht gleichmässig — mit einer mittleren Geschwindigkeit von ca. 5 cm in der Secunde gezogen waren. Für die Beobachtungen an Platin hatten die Drähte eine Länge von ca. 34 cm, einen Durchmesser von 0,30 mm, einen Widerstand von circa 1.1 S.-E., bei den Silberdrähten war die Länge ca. 81 cm, der Durchmesser 0,27 mm, der Widerstand ca. 0,25 S.-E.

Die Widerstandsbestimmungen, die nach jeder Erhitzung ausgeführt wurden, erfolgten nach der Wheatstone'schen Brückenmethode. Der Strom verzweigt sich einerseits in einen Walzenrheostat, andererseits in eine aus dem Untersuchungsdraht und einem Vergleichsdraht desselben Metalls bestehende Leitung. Merkliche bleibende Widerstandsänderungen des letzteren im Laufe der Untersuchung wurden dadurch vermieden, dass derselbe vor Beginn der Beobachtungsreihe eine Zeit lang auf 180° gebracht wurde. Bei dieser Anordnung kam bei Temperaturänderung für die Aenderung des Widerstandsverhältnisses nur die Differenz der Temperaturcoefficienten beider Drähte, die infolge ihrer verschiedenartigen Zustände vorhanden sein kann, zur Geltung. In der That konnte ich bei grösseren Aenderungen der Temperatur vom Abend bis zum folgenden Morgen Aenderungen des Widerstandsverhältnisses beobachten. Die daraus bestimmte Differenz der Temperaturcoefficienten wurde zur Correction der Resultate benutzt.

Die erforderliche Temperaturgleichheit beider Drähte wurde

dadurch hergestellt, dass beide in ein cylindrisches, mit Petroleum gefülltes Glasgefäss von 35 cm Höhe und 24 cm Durchmesser ca. 6 cm tief hineintauchten; ein Wassermotor versetzte zwei in demselben übereinander befindliche Scheiben, die in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung hatten, in auf- und abgehende Bewegung. Damit sich die Temperatur dieses Petroleumbades wenigstens innerhalb kürzerer Zeiträume nicht zu sehr ändere, stand das Glasgefäss in einer Kiste, die Zwischenräume waren mit Sägespänen ausgefüllt; das Gefäss war, soweit es möglich, mit einem Deckel bedeckt, auf den gleichfalls Sägespäne geschüttet waren. Aus meinen Widerstandsmessungen ist zu schliessen, dass schon fünf Minuten nach Ingangsetzen der Rührvorrichtung die Temperaturen beider Drähte sich nicht um mehr als $\frac{1}{400}^{\circ}$, wahrscheinlich sogar um nicht mehr als $\frac{1}{1000}^{\circ}$ unterschieden.

Der von Hartmann und Braun in Frankfurt a. M. gelieferte Rheostat enthält auf einer Marmorwalze 70 Windungen von Neusilberdraht mit einem Widerstand von ungefähr 7 S.-E. Derselbe unterscheidet sich von der Kohlrausch'schen Construction wesentlich dadurch, dass die Verbindungen zwischen dem Neusilberdraht und der äusseren Leitung statt durch Bürsten durch Quecksilbercontacte hergestellt werden.

Da ich stets möglichst gleiche Drahtlängen wählte, Untersuchungs- und Vergleichsdraht also nur wenig verschiedene Widerstände hatten, genügte es, die beiden mittleren Windungen des Rheostaten zu calibriren, und zwar wurde jede Windung in zehn Theile von gleichem Widerstand getheilt, deren ungefähre Länge also $= \frac{1}{10}$ Windung oder 10 Trommeltheilen war. Die angewendete Methode bestand in fortgesetztem Theilen einer Drahtlänge in zwei Theile von gleichem Widerstand nach der Methode von Strouhal und Barus. Die durch die Calibrirung erhaltenen Correctionen wichen für zwei um zehn Trommeltheile von einander abstehende Stellen meist nur um einige Hundertstel eines Trommeltheils von einander ab; nur bei einem Intervall betrug die Differenz der Correctionen an den beiden Enden $\frac{11}{100}$ Trommeltheil. Im allgemeinen wird also die durch Interpolation gewonnene Correction für eine mittlere Rheostatenstellung bis auf $\frac{1}{100}$ Trommeltheil genau sein. Uebrigens werden bei zwei nur um Bruchtheile eines

Trommeltheils verschiedenen Widerständen die etwaigen Fehler der Correction fast genau die gleichen, also auf den Betrag der Widerstandsdifferenz ohne Einfluss sein, sodass gerade die Genauigkeit der Messung kleiner Widerstandsänderungen von etwaigen Fehlern der Correction ganz unabhängig wird.

Zu dieser für jede Stelle des Rheostaten festen Correction tritt noch eine veränderliche hinzu, die in ungleicher Erwärmung verschiedener Stellen des Rheostaten ihren Grund hat; dieselbe machte sich auch noch bemerkbar, als ich die Walze mit einem Blechmantel umgab und den ganzen Rheostaten in eine mit einer Glasscheibe überdeckte Kiste setzte. Ich eliminirte diese Unregelmässigkeit, indem ich vermittelst eines Commutators den Untersuchungsdraht einmal mit dem einen, das andere mal mit dem anderen Ende des Rheostaten in Verbindung setzte. Waren nun die beiden so beobachteten Rheostatenstellungen, die eine von dem einen, die andere von dem anderen Ende des Rheostaten gerechnet, nach Anbringung der festen Correction noch verschieden, so wurde aus ihnen das Mittel genommen. Zur Controlle machte ich stets drei Beobachtungen, indem ich zum Schluss noch einmal bei der ersten Commutatorstellung beobachtete.

Jede solche Einzelbeobachtung zerfiel wieder in drei Theile, indem ich nicht am Rheostaten die Einstellung aufsuchte, bei der das Galvanometer keinen Ausschlag gab, sondern auf die beiden dieser Stelle benachbarten Theilstriche — und zwar auf den dieser Stelle näheren zweimal — einstellte und aus den beobachteten Ausschlägen jene Stelle berechnete. Während ich bei directer Einstellung auf Stromlosigkeit höchstens bis auf $\frac{1}{20}$ Trommeltheil genau hätte ablesen können, liess sich die Einstellung auf einen Theilstrich viel genauer ausführen, die Abweichungen im Ausschlag bei zwei aufeinander folgenden Einstellungen auf denselben Theilstrich entsprachen durchschnittlich einem Einstellungsfehler von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ Trommeltheil. Ebenso wichen auch die beiden bei derselben Commutatorstellung endgültig berechneten Einstellungen, die keinen Ausschlag geben, nur ausnahmsweise um mehr als $\frac{2}{100}$ Trommeltheil von einander ab. Da nun in der Mitte des Rheostaten eine Verschiebung um 1 Trommeltheil einer Widerstandsänderung um

$\frac{1}{7000}$ entspricht, wird der definitiv berechneten Widerstandsänderung während eines Erhitzungsintervalls eine durchschnittliche Genauigkeit von $\frac{1}{100\,000}$ des ursprünglichen Widerstandes zukommen.

Ein empfindliches Galvanometer gestattete mit sehr schwachem Strom zu arbeiten, bei Platin mit $\frac{1}{100}$ Amp., bei Silber mit $\frac{1}{30}$ Amp., und so Erwärmung der Drähte durch den Strom zu vermeiden. Ich hatte es so eingerichtet, dass ich bei Fortrücken am Rheostaten um 1 Trommeltheil durch Commutiren des Stroms unter Beobachtung des ersten Ausschlages einen Gesamtausschlag von ca. 15 Scalentheilen erhielt, während ich noch $\frac{1}{10}$ Scalentheil schätzen konnte.

Sämmtliche Zuleitungsdrähte innerhalb der Verzweigung mit Ausnahme der zum Galvanometer führenden hatten eine Dicke von $3\frac{1}{2}$ mm und waren von Kupfer. Insbesondere waren auch die Untersuchungsdrähte an solche Kupferdrähte von 17 cm Länge angelöthet. Die freien Enden der letzteren waren amalgamirt und tauchten ebenso wie die amalgamirten Enden der übrigen Zuleitungsdrähte in die mit Quecksilber gefüllten, 1 cm tiefen Löcher eines Brettchens von Hartgummi, welches sich über dem Petroleumgefässe befand.

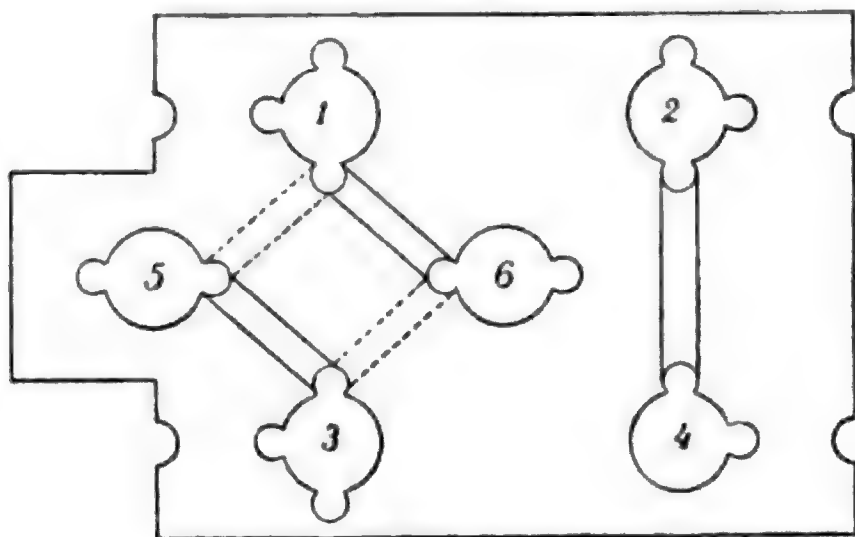


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt dasselbe in $\frac{3}{4}$ natürlicher Grösse. An jedes der sechs grösseren Löcher setzen sich seitlich kleinere an, die gerade ein Drahtende aufnehmen können. In 1 und 2 tauchen die den Vergleichsdraht, in 3 und 4 die den Untersuchungsdraht tragenden Kupferdrähte mit ihren freien Enden; sie biegen dann rechts und links von dem Brettchen vertical nach

unten um und tauchen mit ihren die Drahtspirale haltenden Enden ca. 6 cm tief in das Petroleum. Zu 1 und 3 führen die Zuleitungsdrähte vom Element, an diesen Stellen verzweigt sich also der Strom; von 5 und 6 führen Drähte zum Rheostaten, von 2 ein Draht zum Galvanometer. Bei diesen, sowie bei den Zuleitungsdrähten vom Element sind nur die in das Quecksilber tauchenden Enden $3\frac{1}{2}$ mm dick. Die Löcher 1, 3, 5, 6 bilden genau ein Quadrat. Zwei Kupferdrähte, die durch ein Querstäbchen von Hartgummi fest verbunden sind, setzen entweder 1 mit 6 und 3 mit 5 oder bei Drehung um 90° 1 mit 5 und 3 mit 6 in Verbindung; durch diesen Commutator wird also die p. 77 erwähnte Vertauschung bewirkt. 2 und 4 sind dauernd durch einen Kupferdraht in leitender Verbindung.

Man vergleicht also den Widerstand des Zweiges $\overline{342}$ mit dem des Zweiges $\overline{12}$. Sind nun x_1 und x_2 die Widerstände des Untersuchungsdrahtes vor der Erhitzung und nach Verlauf einer gewissen Erhitzungszeit, so ist die gesuchte während dieser Zeit erfolgte Aenderung der Widerstandseinheit:

$$\frac{x_1 - x_2}{x_1} = 1 - \frac{x_2}{x_1}.$$

Statt x_2/x_1 finde ich aber durch Division der beobachteten Widerstandsverhältnisse $(x_2 + \varepsilon)/(x_1 + \varepsilon)$, wo ε die gegen x_1 und x_2 kleine Summe der Widerstände zweier Kupferdrähte, des Verbindungsdrahtes $\overline{24}$ und der dazwischenliegenden Quecksilbercontacte bedeutet. Die Beobachtungen geben mir also den Werth von:

$$1 - \frac{x_2 + \varepsilon}{x_1 + \varepsilon} = \frac{x_1 - x_2}{x_1} \left(1 - \frac{\varepsilon}{x_1}\right).$$

Der Fehler, den ich mache, wenn ich diesen Werth an Stelle von $(x_1 - x_2)/x_1$ setze, ist der Aenderung $(x_1 - x_2)/x_1$ selbst proportional und das ε/x_1 fache derselben. Bei den Beobachtungen an Platin war $\varepsilon/x_1 = 1/550$, bei Silber $= 1/125$. Alle Aenderungen erscheinen also um diesen Betrag verkleinert. Da aber die genaue Kenntniss der absoluten Grösse der Aenderungen von geringerem Interesse ist, die an verschiedenen Drähten erhaltenen Resultate überdies Unterschiede von derselben Grösse zeigten und das Verhältniss der Aenderungen

in zwei verschiedenen Zeitintervallen von diesem Fehler unabhängig ist, so habe ich eine diesbezügliche Correction nicht angebracht.

Dadurch, dass man jedes Drahtende in ein besonderes es gerade aufnehmendes Loch, das sich an ein grösseres mit Quecksilber gefülltes ansetzte, tauchen liess, erhielt man sehr gute, unveränderlichen Widerstand bietende Contacte. Wurde z. B. zwischen zwei Widerstandsmessungen der Untersuchungsdraht herausgenommen und wieder eingesetzt, so wichen die erhaltenen Widerstandswerthe um weniger als $\frac{1}{100000}$ von einander ab. Nur wurde bei längerem Erhitzen auf 180° von Zeit zu Zeit neues Amalgamiren der Enden der den Untersuchungsdraht haltenden Kupferdrähte nöthig. Dadurch, dass dieses nicht rechtzeitig geschah, sind einige Unregelmässigkeiten der an Silber bei 180° erhaltenen Resultate zu erklären.

Für das Erhitzungsbad diente als Flüssigkeit Leinöl, welches ebenfalls durch eine auf- und abgehende Scheibe umgerührt wurde. Durch eine electriche Thermostatenvorrichtung wurde die Temperatur regulirt. Die Schwankungen betrugen in der Regel $\frac{2}{10}^{\circ}$ bis $\frac{3}{10}^{\circ}$, die mittlere Temperatur blieb meist constant. Durch eine bequeme Vorrichtung zum Eintauchen wurde erreicht, dass die vom Herausnehmen des Drahtes aus dem Erhitzungsgefäss bis zum Eintauchen in ein daneben stehendes kaltes Petroleumbad verfliessende Zeit nur etwa $\frac{1}{2}$ Secunde betrug, also ein kleiner Zeitraum selbst im Verhältniss zu der kürzesten Erhitzungsdauer von 1 Min. Bei denjenigen Drähten, an denen die bei Zimmertemperatur erfolgenden Widerstandsänderungen beobachtet wurden, sah ich von Herstellung constanter Temperatur ab.

Um während des Verlaufs der Beobachtungen die Drähte vor Verbiegungen zu schützen und ein Lockern an den Löthstellen zu hindern, war eine sorgfältige Befestigung derselben nöthig, die andererseits einem schnellen Wärmeausgleich zwischen dem Draht und der umgebenden Flüssigkeit nicht hinderlich sein durfte. Zu dem Zwecke erwies sich nach manchen nicht zum Ziele führenden Versuchen folgendes Verfahren als geeignet. Die Drahtspirale, welche einen Durchmesser von ca. 1 cm hatte, wurde auf ein ca. 3 mm dickes Holzstäbchen

von 8 cm Länge geschoben (siehe Figur 2, welche die Drahtspirale mit den Kupferdrähten, an denen sie befestigt ist, in $\frac{2}{5}$ natürlicher Grösse darstellt) und nun um das Stäbchen ein Faden so herumgeschlungen, dass jede Windung an einer Stelle fest an dem Stäbchen anlag. Das Stäbchen wurde dann an den unteren Enden der zum Halten der Spirale dienenden Kupferdrähte senkrecht zu denselben befestigt. Die letzteren hatten unten ausserdem rechtwinklig umgebogene einander zugekehrte Ansätze von dünnerem Eisendraht von 1 cm Länge. Diese wurden mit Zwirn bewickelt und dann an dieselben die beiden Enden der Spirale so mit Zwirn fest angebunden, dass ihre äussersten Enden

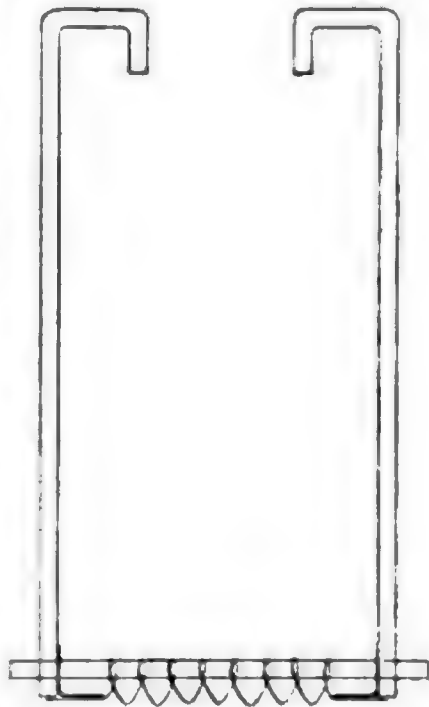


Fig. 2.

frei blieben und sich unmittelbar unter den Endflächen der Kupferdrähte befanden; an diese wurden sie schliesslich angelöthet. Um beim Löthen eine Erwärmung der ganzen Spirale zu vermeiden, wurde während des Löthens der Draht etwa $\frac{1}{2}$ cm von der Löthstelle entfernt von einem feinen Wasserstrahl getroffen, ausserdem die ganze Spirale mit einem nassen Lappen umhüllt. Diese für die Platindrähte genügende Befestigung musste für die Silberdrähte noch etwas modificirt werden. Da ich nämlich wegen der grösseren Leitungsfähigkeit des Silbers längere Drähte nehmen musste und so die Windungen näher aneinander lagen, hinderte das an ihnen und am Holz haftende Petroleum beim Eintauchen in das heisse Bad die sofortige Annahme der Erhitzungstemperatur seitens des Drahtes; dies zeigte sich darin, dass zwei Erhitzungen von je 1 Min. Dauer zusammen eine geringere Widerstandsänderung hervorbrachten, als eine nicht unterbrochene Erhitzung von 2 Min.; ferner war bei der grösseren Weichheit des Materials die Befestigung an einem Stäbchen nicht genügend. Ich ersetzte daher das Holzstäbchen durch zwei weniger poröse Knochenstäbchen, ferner nahm ich zum Anbinden an dieselben statt Zwirn, der auch Petroleum aufsog, feine Haare. Ausserdem suchte ich vor dem jedes-

maligen Eintauchen durch Fliesspapier möglichst das anhaftende Petroleum zu entfernen.

§ 2. Die Beobachtungsergebnisse.

Die gewählten Erhitzungstemperaturen waren 60°, 100°, 140° und 180°. Die gesammte Erhitzungsdauer betrug in der Regel etwa einen Tag, nur in einzelnen Fällen wurde die Erhitzung auf zwei oder mehr Tage ausgedehnt. Ausserdem beobachtete ich auch die Widerstandsänderungen bei Zimmertemperatur (ca. 15°). Bei Beurtheilung der Bedeutung und des Werthes der erhaltenen Resultate ist Folgendes in Rücksicht zu ziehen. Da der ganze erforderliche Drahtvorrath eines Metalls auf einmal gezogen wurde, verfloss vom Zeitpunkt des Ziehens bis zum Beginn der Beobachtung meistens eine längere, für die einzelnen Drähte verschiedene Zeit, während welcher nach dem in der Einleitung Gesagten der Widerstand des Drahtes sich änderte. Es ist also der Zustand der Drähte vor dem ersten Erhitzen von dem unmittelbar nach dem Ziehen bestehenden verschieden und auch für die verschiedenen Drähte nicht der gleiche. Der Unterschied zwischen den einzelnen Drähten wird übrigens nicht sehr erheblich sein, da schon einige Tage nach dem Ziehen die Aenderungen bei Zimmertemperatur nur noch sehr langsam fortschreiten. Die Folge davon, dass schon vor dem Erhitzen ein Theil der Widerstandsänderungen abgelaufen ist, muss sein, dass beim Erhitzen namentlich die in den ersten Minuten erfolgenden Aenderungen kleiner ausfallen, als es bei einem unmittelbar nach dem Ziehen erhitzten Draht der Fall sein würde. Am meisten störend wird sich dieser Einfluss bei den kleinen Aenderungen geltend machen, die bei niedriger Erhitzungstemperatur eintreten, weniger bei den stärkeren Erhitzungen. Hinsichtlich der Widerstandsänderungen bei Zimmertemperatur ist zu bemerken, dass deren Beobachtung möglichst bald nach dem Ziehen begonnen wurde. Es war also der Anfangszustand der betreffenden Drähte dem unmittelbar nach dem Ziehen bestehenden ziemlich nahe; dadurch werden freilich diese Aenderungen zum Vergleich mit den übrigen wenig geeignet.

In den nun folgenden, die Resultate meiner Beobachtungen

enthaltenden Tabellen bedeutet ϑ die Erhitzungstemperatur; die erste Verticalreihe enthält die gesammten verflossenen Erhitzungszeiten t in Minuten, die zweite die zugehörigen Widerstände w , bezogen auf den vor dem ersten Erhitzen beobachteten Widerstand als Einheit. Für die Widerstandsänderungen bei Zimmertemperatur ist die Zeit von dem Zeitpunkt des Ziehens an gerechnet, der erste gemessene Widerstand als Einheit genommen.

Platindraht,

langsam gezogen (3 mm in 1 Sec.).

 $\vartheta = 15^{\circ}$.

t	w	t	w
45 ^m	1	2977 ^m	0,999 665
56	0,999 975	5788	0,999 63
68	0,999 95	8788	0,999 595
95	0,999 915	31807	0,999 53
140	0,999 875	33657	0,999 52
230	0,999 825	36507	0,999 53
400	0,999 78	52243	0,999 52
615	0,999 75	71147	0,999 525
1437	0,999 69		

 $\vartheta = 60^{\circ}$.

t	w
1	1
1 ^m	1
3	0,999 995
10	0,999 98
30	0,999 945
100	0,999 87
357	0,999 785
920	0,999 68
1440	0,999 625

 $\vartheta = 100^{\circ}$.

t	w
1	1
1 ^m	0,999 93
2	0,999 885
4 [†]	0,999 81
10	0,999 715
20	0,999 625
40	0,999 525
80	0,999 41
180	0,999 23
400	0,999 015
910	0,998 735
1440	0,998 545

 $\vartheta = 140^{\circ}$.

t	w	t	w
1	1	32 ^m	0,998 58
1 ⁿ	0,999 585	50	0,998 375
2	0,999 455	80	0,998 10
3	0,999 38	130	0,997 81
5	0,999 255	210	0,997 475
8	0,999 125	400	0,996 99
13	0,998 955	750	0,996 48
20	0,998 785	1180	0,996 10

 $\vartheta = 180^{\circ}$.

t	w	t	w	t	w
1	1	20 ^m	0,996 63	392 ^m	0,993 475
1 ^m	0,998 76	30	0,996 205	540	0,993 165
2	0,998 43	45	0,995 785	795	0,992 815
3	0,998 205	70	0,995 305	1140	0,992 525
4	0,998 005	110	0,994 81	1690	0,992 185
6	0,997 715	170	0,994 335	2420	0,991 945
9	0,997 38	270	0,993 86	3080	0,991 78
13	0,997 05				

Platindraht,
schnell gezogen (ca. 5 cm in 1 Sec.).

$\vartheta = 15^\circ.$		$\vartheta = 180^\circ.$	
t	w	t	w
35m	1	1m	1
48	0,999 965	2	0,998 295
70	0,999 90	3	0,998 03
93	0,999 87	4	0,997 825
140	0,999 81	6	0,997 49
220	0,999 745	9	0,997 115
582	0,999 645	13	0,996 745
1513	0,999 575	20	0,996 28
4326	0,999 52	30	0,995 825
7372	0,999 49	45	0,995 35
30379	0,999 43	70	0,994 80
32238	0,999 415	110	0,994 28
35080	0,999 42	170	0,993 76
49350	0,999 395	270	0,993 235
69514	0,999 375	460	0,992 67
		810	0,992 155
		1350	0,991 74

Silberdraht,
langsam gezogen (3 mm in 1 Sec.)

$\vartheta = 15^\circ.$		$\vartheta = 60^\circ.$		$\vartheta = 100^\circ.$	
t	w	t	w	t	w
64m	1	1m	1	1m	1
83½	0,999 97	3	0,999 965	3	0,999 57
120	0,999 915	10	0,999 875	8	0,999 38
178½	0,999 86	25	0,999 79	20	0,999 195
571½	0,999 70	70½	0,999 65	45	0,998 965
1572	0,999 56	190	0,999 45	105	0,998 525
		370	0,999 33	231	0,997 815
		586	0,999 24	330	0,997 405
		950	0,999 12	451	0,997 01
		1561	0,998 97	732	0,996 31
				1047	0,995 80
				1667	0,995 175
$\vartheta = 140^\circ.$ ¹⁾					
t	w	t	w	t	w
1m	1	17m	0,996 095	270m	0,989 82
2	0,998 915	28	0,995 13	450	0,988 89
3½	0,998 605	45	0,994 11	670	0,988 325
6	0,998 195	70	0,993 07	1035	0,987 80
10	0,997 655	110	0,991 945	1565	0,987 55
	0,996 945	170	0,990 845		

1) An diesen Draht kam gegen Ende der Beobachtung wahrscheinlich Quecksilber heran. Die beobachteten Aenderungen in den letzten Intervallen sind daher kleiner als diejenigen, welche ohne Störung erfolgt wären.

$\vartheta = 180^\circ$.					
t	w	t	w	t	w
	1	30 ^m	0,988 135	1514 ^m	0,979 59
1 ^m	0,997 505	45	0,986 90	2110	0,979 01
2	0,996 275	70	0,985 70	2752	0,978 52
3	0,995 33	110	0,984 585	3446	0,978 055
4	0,994 56	180	0,983 565	4040	0,977 765
6	0,993 33	292	0,982 66	4670	0,977 505
7	0,992 855	510	0,981 63	5310	0,977 30
10	0,991 71	910	0,980 51	5950	0,977 125
14	0,990 615	1150	0,980 10	6520	0,976 93
20	0,989 42				

Silberdraht,
schnell gezogen (ca. 5 cm in 1 Sec.).

$\vartheta = 15^\circ$.		$\vartheta = 180^\circ$, I.		$\vartheta = 180^\circ$, II.	
t	w	t	w	t	w
44 ^m	1		1		1
56	0,999 955	1 ^m	0,993 685	1 ^m	0,991 745
85	0,999 875	2	0,991 81	2	0,989 115
140	0,999 79	3	0,990 555	3	0,987 63
201	0,999 745	4 ^m + 2 ^s	0,989 55	4	0,986 60
571	0,999 52	5 ^m	0,988 865	6	0,985 305
1412	0,999 335	7	0,987 80	9	0,984 10
3080	0,999 185	10	0,986 755	13 $\frac{1}{2}$	0,983 085
5960	0,999 07	14	0,985 91		0,983 165 ¹⁾
8610	0,998 98	20	0,985 07	20	0,982 23
10560	0,998 895	30	0,984 215	30	0,981 405
		45	0,983 41	45	0,980 665
		70	0,982 55	69 ^m + 55 ^s	0,979 87
		110	0,981 73	115 ^m	0,979 03
		175	0,980 91	185	0,978 265
		280	0,980 08	300	0,977 385
		450	0,979 175	480	0,976 525
		680	0,978 225	730	0,975 745
		1060	0,977 04	1110	0,974 91
				1666	0,974 05
				2343	0,973 315

Leichter als durch diese Tabellen gewinnt man durch graphische Darstellung einen Einblick in den zeitlichen Verlauf der Widerstandsänderungen bei den verschiedenen Temperaturen. Als Abscissen sind auf Grund einer Bemerkung von Hrn. Wiechert²⁾ nicht die Werthe der verflossenen Erhitzungszeiten t selbst, sondern die Werthe von $\log t$ aufgetragen, als Ordinaten

1) Beim Herausnehmen aus dem Petroleumbad wurde der Draht etwas verbogen und daher die Widerstandsmessung sofort wiederholt.

2) Wiechert, Ueber elastische Nachwirkung, Inauguraldiss. Königsberg 1889. p. 64.

die zugehörigen Widerstandswerthe. Jede Curve verläuft dann zwischen zwei der Abscissenaxe parallelen Asymptoten, deren Ordinaten den Anfangs- und Endwerth des Widerstandes darstellen, und muss daher mindestens einen, jedenfalls eine ungerade Anzahl von Wendepunkten haben. Als Zeiteinheit wählte ich 1 Min. Es ist bei dieser Darstellung zu beachten, dass gleichen Zeitquotienten gleiche Abscissendifferenzen entsprechen. Die so entstehenden Curven sind auf Tafel I für Platin, auf Tafel II für Silber gezeichnet. Da für den Anfangswerth $t = 0 \log t = -\infty$ und $w = 1$ ist, hat man sich die Curven nach links bis ins Unendliche fortgesetzt zu denken, wo sie sämmtlich die Horizontallinie $w = 1$ zur Asymptote haben.

§ 3. Discussion der Resultate.

Zunächst sollen die zu den *langsam gezogenen Platindrähten* gehörigen Curven als die einfacheren einer näheren Betrachtung unterworfen werden. Am vollständigsten lässt sich der Verlauf der 180° -Curve überblicken. Bei derselben findet sich ein Wendepunkt ungefähr bei $\log t = 2$, also $t = 100^m$, von ihm aus verläuft die Curve nach beiden Seiten ziemlich symmetrisch, sie wird — von ganz kleinen Abweichungen abgesehen — beiderseits dauernd flacher. Das Vorhandensein noch weiterer Wendepunkte ist somit nicht gerade wahrscheinlich. Bei 140° fällt der Wendepunkt ungefähr an das Ende des Beobachtungsbereichs, bei 100° und 60° wird er nicht erreicht. Man erkennt also, dass bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Theile der jedesmaligen Curve in den Beobachtungsbereich fallen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes bemerkt man, dass die zu den verschiedenen Erhitzungstemperaturen gehörigen Curven grosse Aehnlichkeit der Gestalt zeigen; allen gemeinsam ist, dass sich die Neigung gegen die Abscissenaxe nur langsam ändert. Congruent sind die Curven jedoch nicht; die Wendetangente ist bei 140° merklich schwächer geneigt, der Wendepunkt höher gelegen als bei 180° . Ich versuchte daher, ob ich eine Curve dadurch einer anderen congruent machen könnte, dass ich alle ihre Ordinatendifferenzen $1 - w$, d. h. also alle Widerstandsänderungen mit einem passenden

Factor multiplicirte. Dann müsste durch eine darauffolgende Verschiebung parallel der Abscissenaxe die — wie ich mich kurz ausdrücken will — multiplicirte Curve mit der anderen zur Deckung gebracht werden können. Für eine derartige Ueberführung der 140°-Curve in die 180°-Curve bestimmt sich der Factor, mit dem die erstere, d. h. die Ordinatendifferenzen derselben, zu multipliciren sind, aus den Neigungen der Wendetangenten. Sind α_1 und α_2 die Winkel, welche die Wendetangenten beider Curven mit der Abscissenaxe bilden, so ist jener Factor $\text{tg } \alpha_2 / \text{tg } \alpha_1$, denn durch Multiplication der 140°-Curve mit demselben erhält ihre Wendetangente dieselbe Neigung α_2 wie die 180°-Curve. Die Winkel α_1 und α_2 werden nun recht genau gegeben durch die Neigungen der Curven in dem Erhitzungsintervall 750^m bis 1180^m, beziehungsweise 70^m bis 110^m. Man findet so:

$$\frac{\text{tg } \alpha_2}{\text{tg } \alpha_1} = 1,30.$$

Verschiebt man die mit diesem Factor multiplicirte 140°-Curve parallel der Abscissenaxe nach links um 1,079, sodass ihr letzter Punkt auf die 180°-Curve fällt, so erhält man die gestrichelte Curve in Tafel I. Dieselbe fällt sehr nahe mit der beobachteten 180°-Curve zusammen, die Abweichungen sind nicht bedeutend. Vollständige Uebereinstimmung wird man übrigens gar nicht erwarten können, da infolge der bei Zimmertemperatur schon vorangegangenen Aenderungen der Zustand der beiden Drähte unmittelbar vor dem Erhitzen nicht genau der gleiche war, man also eigentlich die Anfangswerthe des Widerstandes nicht beide gleich 1, sondern etwas von einander verschieden anzunehmen hätte. Bei den niederen Temperaturen wirkt, wie schon besprochen, überhaupt der Umstand, dass schon bei Zimmertemperatur Widerstandsänderungen erfolgt sind, in stärkerem Grade störend ein. Da überdies bei den zugehörigen Curven der Wendepunkt nicht erreicht wird, wäre man bei der Bestimmung des Factors, mit dem eine Curve zu multipliciren ist, um sie mit einer anderen möglichst zur Deckung zu bringen, auf Ausprobiren angewiesen, und ich habe daher für dieselben von einer derartigen Bestimmung abgesehen. Näherungsweise wird auch hier sicher eine Uebereinstimmung stattfinden.

Es genügt also näherungsweise die Multiplication aller Widerstandsänderungen bei einer bestimmten Temperatur mit einem Factor und die Division der zugehörigen Erhitzungszeiten durch eine zweite Constante (entsprechend der Aenderung von $\log t$ um eine subtractive Constante), um den Verlauf der Widerstandsänderungen bei einer anderen Temperatur zu erhalten. Oder:

Wird für irgend zwei Erhitzungstemperaturen ϑ_1 und ϑ_2 die Abhängigkeit des Widerstandes von der Erhitzungszeit t dargestellt durch:

$$w_{\vartheta_1} = w_{t=0} + f_1(t) \quad \text{und} \quad w_{\vartheta_2} = w_{t=0} + f_2(t),$$

so gilt angenähert:

$$f_2(t) = c_{21} f_1\left(\frac{t}{k_{21}}\right).$$

Dabei sind c_{21} und k_{21} zwei von den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 abhängige Constanten, $w_{t=0}$ bedeutet den Anfangswiderstand, ist also hier $= 1$ zu setzen.

Für $\vartheta_1 = 140^\circ$ und $\vartheta_2 = 180^\circ$ wird:

$$c_{21} = 1,3, \quad \log k_{21} = 1,079, \quad \text{also} \quad k_{21} = 12,0.$$

Die Gesamtänderungen bei 140° und 180° verhalten sich also wie $1 : 1,3$. Bei 140° erfordert die Aenderung Δw eine zwölfmal so lange Zeit, als bei 180° die im Verhältniss der Gesamtänderungen vergrößerte Aenderung $1,3 \cdot \Delta w$. Allgemein gilt:

Die Widerstandsänderungen vollziehen sich um so schneller, je höher die Erhitzungstemperatur ist.

Mit steigender Temperatur nimmt die Grösse der Gesamtänderung zu.

Ich wende mich nun zu der Betrachtung der *Silbercurven*, die zu den langsam gezogenen Drähten gehören. Die Silbercurve für 180° ist von minder einfacher Gestalt als die Platincurve. Nach Ueberschreitung des Wendepunkts anfangs flacher werdend, läuft sie dann, von Beobachtungsfehlern abgesehen,¹⁾ eine Strecke fast geradlinig weiter und wird sogar etwas steiler. Eine wesentliche Stütze für die eben wegen jener Beobachtungsfehler vielleicht noch nicht genügend gesichert erscheinende

1) Siehe darüber p. 80.

Annahme, dass hier in der That ein zweiter Wendepunkt vorhanden ist, gewähren die Curven, die zu den schneller gezogenen Drähten gehören. Man ist berechtigt, dieselben als Beweismittel für die in Rede stehende Annahme heranzuziehen, da sie im ganzen vollkommen gleichartig mit der Curve des langsam gezogenen Drahtes verlaufen. Bei ihnen ist nun das nochmalige Steilerwerden mit Sicherheit zu erkennen. Somit glaube ich auch für den langsam gezogenen Draht die Existenz eines zweiten Wendepunktes für erwiesen halten zu dürfen. Natürlich muss dann noch mindestens ein weiterer Wendepunkt vorhanden sein, den ich aber nicht erreicht habe. Ebenso wenig habe ich bei den niederen Temperaturen einen zweiten Wendepunkt erreicht. Der erste Wendepunkt wird noch bei 140° und 100° überschritten. Auch hier haben die verschiedenen Curven unverkennbar eine ähnliche Gestalt. Dem widerspricht nur scheinbar das starke Umbiegen der 140° -Curve am Ende, da dasselbe, wie schon erwähnt, durch Angreifen des Drahtes durch Quecksilber zu erklären ist. Von den Platin-curven unterscheiden sich die Silbercurven dadurch, dass die Neigung der Curven sich zu beiden Seiten des Wendepunkts rascher als bei Platin ändert. Im übrigen treffen die oben für Platin angestellten Erwägungen auch hier zu. Ich habe daher auch bei Silber den Versuch gemacht, die Curve einer Temperatur dadurch in die einer anderen überzuführen, dass ich ihre Ordinatendifferenzen $1 - w$ mit einem passenden Factor multiplicirte. Da hier auch bei der 100° -Curve der Wendepunkt erreicht wird, konnte ich auch diese in die 140° -Curve überzuführen suchen. Der zugehörige Factor bestimmte sich aus den Neigungen der Wendetangenten zu 1,76, ebenso für die Ueberführung der 140° -Curve in die 180° -Curve zu 1,34. Die multiplicirte 100° -Curve wurde parallel der Abscissenaxe um 1,100, die multiplicirte 140° -Curve um 0,713 verschoben. Die so erhaltenen Curven sind auf Fig. II wieder gestrichelt eingetragen. Die Abweichungen von der beobachteten 140° -, resp. 180° -Curve sind grösser als bei Platin.¹⁾ Es war das

1) Hinsichtlich der Abweichungen der multiplicirten 140° -Curve ist wieder das Angreifen des betreffenden Drahtes durch Quecksilber zu berücksichtigen.

von vornherein zu erwarten. Wie schon früher erwähnt, war es mir nämlich bei Silber nicht gelungen, Drähte herzustellen, deren Widerstandsänderungen bei gleicher Temperatur einen genügend gleichen Verlauf hatten. Man wird also auch von den drei Drähten, an denen die Aenderungen bei 100° , 140° und 180° beobachtet sind, annehmen müssen, dass sie bei gleicher Erhitzungstemperatur nicht vollkommen gleiche Widerstandsänderungen erfahren hätten. Dann müssen aber auch zwischen den auf die obige Art durch Rechnung abgeleiteten und den beobachteten Curven Abweichungen bestehen. Trotz des Vorhandenseins solcher Abweichungen wird man also auch für Silber die oben für Platin aufgestellten Sätze wenigstens für recht gute Annäherungen an die Wirklichkeit ansehen können.

Es wird hier für $\vartheta_1 = 100^{\circ}$ und $\vartheta_2 = 140^{\circ}$:

$$c_{21} = 1,76, \quad \log k_{21} = 1,100, \quad k_{21} = 12,6,$$

für $\vartheta_1 = 140^{\circ}$ und $\vartheta_2 = 180^{\circ}$:

$$c_{21} = 1,34, \quad \log k_{21} = 0,713, \quad k_{21} = 5,16.$$

Die Constante c_{21} hat für den Uebergang von 140° zu 180° bei beiden Metallen nahezu denselben Werth, während k_{21} für Silber erheblich kleiner ist als für Platin.

Ein Vergleich der Curven, die sich auf die schnell gezogenen Drähte beziehen, mit denjenigen, die zu den langsam gezogenen Drähten gehören, gibt einige Aufschlüsse über den Einfluss verschiedener Geschwindigkeit beim Ziehen. Ich beschränke mich auf den Vergleich der 180° -Curven. Beiden Metallen gemeinsam ist, dass bei Aenderung der Zuggeschwindigkeit die Curvenform ungeändert bleibt. Im übrigen verhalten sich aber Platin und Silber in dieser Beziehung sehr verschieden. Bei Platin äussert sich die grössere Zuggeschwindigkeit ausschliesslich in einer Vergrösserung der gesamten Widerstandsänderung um etwa $\frac{1}{10}$, bei Silber namentlich in einer starken Beschleunigung der Aenderungen. Aenderungen von gleicher Grösse erforderten bei dem einen der schneller gezogenen Silberdrähte $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$, bei dem anderen sogar nur $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{15}$ von der bei dem langsam gezogenen Drahte erforderlichen Zeit. Die daneben noch vorhandene Verschiedenheit in der Grösse der Gesamtänderung ist unbedeutend.

§ 4. Vergleich mit der Theorie der elastischen Nachwirkung von Wiechert.

Ganz gleiche Beziehungen wie die nach dem vorigen Paragraphen zwischen den Widerstandsänderungen bei verschiedenen Temperaturen bestehenden gelten nach der von Hrn. Wiechert gegebenen Theorie¹⁾ für die elastische Nachwirkung bei verschiedenen Temperaturen. Es beweist dies, dass der Grundgedanke der in der Einleitung gegebenen Auffassung in der That ein berechtigter ist. Im Hinblick auf diese in Bezug auf die allgemeinen Gesetze vorhandene Uebereinstimmung drängt sich die Frage auf, ob die specielle Function:

$$h(t) = \frac{b}{V\pi} \int_0^{\infty} e^{-\alpha t - \left(b \lg \frac{\alpha}{a}\right)^2} \frac{d\alpha}{\alpha},$$

welche nach der Wiechert'schen Theorie den zeitlichen Verlauf elastischer Nachwirkungen bestimmt, auch den Verlauf der hier untersuchten Widerstandsänderungen darzustellen geeignet ist. Man wird indessen zu beachten haben, dass man es hier doch nicht mit einer reinen Nachwirkungerscheinung zu thun hat, sondern dass durch mancherlei Einflüsse secundärer Natur die Erscheinung einen zusammengesetzten Charakter erhält.²⁾ Das wird aber auf den zeitlichen Verlauf der Erscheinung modificirend einwirken.

Immerhin habe ich es versuchsweise für Platin unternommen, die Constanten der Function $h(t)$ so zu bestimmen, dass durch dieselbe die Widerstandsänderungen bei 180° möglichst genau dargestellt werden. Die Rechnung wird dadurch complicirt, dass die Constante b einen wesentlich grösseren Werth hat, als bei den bisher vorliegenden Beobachtungen, so dass man nicht die in der citirten Arbeit angegebenen Näherungsformeln benutzen kann. Ueber die angewendete Rechnungsmethode wird Hr. Wiechert selbst demnächst eine Mittheilung erscheinen lassen. Als günstigste Werthe der Constanten fand ich:

1) Wiechert, Ueber elastische Nachwirkung, § 5.

2) Vgl. Anm. p. 73 u. p. 82.

$$b = 0,32 \sqrt{\log e} = 0,211,$$

$$a = \frac{0,00305}{\log e} = 0,00702 = \frac{1}{143}.$$

Als Gesamtänderung des Widerstandes ist 0,00975 seines Anfangswerthes angenommen. Die folgende Tabelle gibt die auf Grund dieser numerischen Werthe berechneten Werthe von w (w_r), die den nebenstehenden Werthen von $\log t$. resp. t entsprechen, sowie die zu denselben Werthen von t aus den beobachteten durch Interpolation abgeleiteten (w_b).

$\log t$	t	w_r	w_b
$-\infty$	0 ^m	1	1
0,016	1,04	0,998 896	0,998 745
0,641	4,38	0,997 976	0,997 945
1,266	18,45	0,996 701	0,996 71
1,891	77,8	0,995 186	0,995 185
2,516	328	0,993 654	0,993 66
3,141	1384	0,992 335	0,992 355
3,766	5834	0,991 371	
$+\infty$	∞	0,990 250	

Die zugehörigen Punkte bei graphischer Darstellung sind auf Fig. I durch Kreuzchen markirt. Nur am Anfang der Curve zeigen sich Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung, im übrigen ist die Uebereinstimmung eine sehr gute. Für jene Theorie ist diese Uebereinstimmung um so bedeutsamer, als dieselbe bisher nur für kleine Werthe der Constanten b mit der Beobachtung hatte verglichen werden können, wobei auch schon durch eine Näherungsformel den Beobachtungen entsprochen werden konnte. Hier ist zum ersten male die allgemeine Formel auf ihre Uebereinstimmung mit der Beobachtung geprüft worden. Mit Rücksicht auf die vorangeschickten Bemerkungen fällt das Ergebniss dieser Prüfung durchaus zu Gunsten dieser Theorie aus.

Im allgemeinsten Fall wird nach der genannten Theorie der Verlauf der elastischen Nachwirkung erst durch eine Summe von Functionen $h(t)$ dargestellt, doch genügte zur Erklärung der bisher vorliegenden Beobachtungen stets ein Glied dieser Summe. Zur Erklärung meiner Beobachtungen an Silber reicht dagegen eine solche Function nicht aus; entsprechend dem zweimaligen Steiler- und Flacherwerden der 180°-Curve braucht man mindestens die Summe zweier Functionen $h(t)$, die sich

namentlich durch verschiedene Werthe der Constante a unterscheiden werden. Man hat also bei Silber mindestens zwei verschiedenartige Parametergruppen der in Annahme V jener Arbeit¹⁾ besprochenen Art zu unterscheiden; die Beibehaltung der allgemeinen Formeln als der eigentlich richtigen erweist sich durch meine Beobachtungen in der That als nothwendig. Dieses für jene Theorie wichtige Ergebniss macht für Silber einen genaueren Vergleich der Theorie mit meinen Beobachtungen überaus mühsam, sodass ich von demselben Abstand genommen habe. Nur sei bemerkt, dass für diejenige der beiden anzunehmenden Functionen $h(t)$, welche den ersten Theil der Curve hauptsächlich bestimmt, die Constante b einen noch erheblich grösseren Werth hat als bei Platin.

Es ist auffällig, dass eine complicirte Curvenform sich bei dem doch ziemlich reinen²⁾ Silber findet, während der wahrscheinlich grössere Mengen fremder Metalle enthaltende Platindraht eine einfache Curvenform gibt. Man würde übrigens für Platin meine Beobachtungen in ihrer ganzen Ausdehnung genau durch eine Function $h(t) + C$ darstellen können. Man hätte also eine zu $h(t)$ hinzutretende Function $h_1(t)$ so anzunehmen, dass der zugehörige Wendepunkt schon erheblich vor 1^m liegt, sodass sie schon für $t = 1^m$ ihren Endwerth C nahezu erreicht; C wäre etwa $= 0,0005$ anzunehmen. Für die Constanten der Function $h(t)$ wären dann die oben angegebenen Werthe etwas abzuändern; b wäre etwa $= 0,24$ anzunehmen.

§ 5. Resultate einiger sich anschliessender Beobachtungen.

Bei verschiedenen Temperaturen erreicht der Widerstand verschiedene Endwerthe. Es fragt sich nun, ob der zu einer bestimmten Temperatur gehörige Endwerth unter allen Umständen derselbe ist oder ob er sich etwa ändert, wenn bereits eine Erhitzung auf eine andere Temperatur vorangegangen ist. War die erste Erhitzungstemperatur niedriger als die zweite, so ist zu erwarten, dass diese erste Erhitzung auf den Endwerth, der

1) Wiechert, l. c. p. 38.

2) Vgl. p. 74.

bei der zweiten erreicht wird, ohne Einfluss ist.¹⁾ Diese Annahme fand durch darauf bezügliche Untersuchungen ihre Bestätigung, soweit man aus dem Verlauf der Curven auf ihre Asymptoten schliessen darf.

Weiter stellte ich Beobachtungen an über das Verhalten eines Drahtes, dessen zweite Erhitzungstemperatur niedriger war als die erste, es wurde dabei die erste Erhitzung möglichst weit ausgedehnt, sodass man annehmen konnte, den zu der zweiten Erhitzungstemperatur gehörigen Endwerth überschritten zu haben. Zunächst sei bemerkt, dass ich bei Zimmertemperatur nach einer vorangegangenen Erhitzung keine Aenderungen beobachten konnte. Nur bei einem 4 Min. geglühten und dann plötzlich abgekühlten Platindraht nahm der Widerstand am ersten Tage um $\frac{4}{100000}$ zu. Dieser Draht wurde dann weiter auf 180° gebracht. Ferner wurde der 6520^m auf 180° erhitzte Silberdraht auf 140° erhitzt; ebenso der bereits 3080^m auf 180° erhitzte Platindraht, nachdem er zunächst noch weiter ca. 7400^m , ohne dass genaue Temperaturconstanz hergestellt wurde, auf 180° gehalten worden war, wobei sein Widerstand noch bis 0,99101 abnahm. An diesen Drähten erhielt ich die folgenden Resultate:

Platindraht, 4^m geglüht,

$\vartheta = 180^{\circ}$.

t	w
	1,000 04
1 ^m	1,000 06
3	1,000 125 ²⁾
6	1,000 13
11	1,000 135
20	1,000 13
40	1,000 125
80	1,000 075
161	1,000 10
410	1,000 155
610	1,000 205
970	1,000 33
1480	1,000 38

Platindraht, ca. 11480^m auf 180° gewesen.

$\vartheta = 140^{\circ}$.

t	w
	0,991 01
1 ^m	0,991 015
10	0,991 01
45	0,991 015
131	0,991 02
290	0,991 02
557	0,991 02
1287	0,991 03
2521	0,991 05
4920	0,991 065

1) Denkbar wäre ein Einfluss der ersten Erhitzung, wenn man dieselbe so lange ausgedehnt hätte, dass man dem zu derselben gehörigen Endwerthe sehr nahe wäre. Dies war aber bei meinen Beobachtungen nie der Fall, da dazu ausserordentlich grosse Zeiträume erforderlich gewesen wären.

2) Einem Anstossen des Drahtes an dieser Stelle ist wohl das vorübergehende Abnehmen des Widerstandes zuzuschreiben.

Silberdraht, 6520^m auf 180° gewesen.

$$\vartheta = 140^{\circ}.$$

t	w	t	w
	0,976 93	90 ^m	0,977 03
1 ^m	0,976 935	240	0,977 05
3	0,976 945	550	0,977 085
10	0,976 96	1220	0,977 09
30	0,976 99		

Aus diesen Resultaten, nach denen übereinstimmend eine wenn auch nur geringe Zunahme des Widerstandes erfolgt, geht hervor, dass *der Widerstand eines Drahtes, der nach vorheriger Ueberschreitung des zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Endwerthes auf diese Temperatur gebracht wird, sich im entgegengesetzten Sinne als bisher ändert, sodass er jenem Endwerth wieder näher kommt.* Allerdings ist bei der Kleinheit der beobachteten Aenderungen nicht wahrscheinlich, dass dieser Endwerth wirklich erreicht wird. *Danach scheint der zu einer bestimmten Temperatur gehörige Endwerth des Widerstandes kein unveränderlicher, sondern davon abhängig zu sein, ob und welchen Temperaturen der Draht schon früher ausgesetzt war.*

Der Umstand, dass, wie meine Beobachtungen zeigen, eine Umkehrung des Sinnes der Widerstandsänderungen erfolgen kann, gestattet einen Schluss in Bezug auf die den Widerstandsänderungen zu Grunde liegenden Ursachen. Die von Kalischer zur Erklärung herangezogenen Structuränderungen bestehen, wie man nach den Beobachtungen desselben¹⁾ anzunehmen hat, sobald mechanische Einwirkungen ausgeschlossen sind, stets in einer Annäherung an den krystallinischen Zustand. Der Theil der Widerstandsänderungen, der infolge dieser Structuränderungen stattfindet, muss daher stets in demselben Sinne erfolgen. *Nach meinen Beobachtungen reichen daher die Structuränderungen allein nicht zur Erklärung der Widerstandsänderungen aus, sondern es ist das Hinzutreten noch einer anderen Ursache anzunehmen.*

Wie schon p. 75 erwähnt, änderte sich durch die Erhitzung auch der Temperaturcoefficient, und zwar nahm derselbe zu. Der ungefähre Betrag dieser Zunahme war bei Platin nach siebenstündigem Erhitzen auf 180° 0,0,1, bei Silber nach mehrtägiger Erhitzung auf 180° nahezu 0,0,1.

1) Kalischer, l. c.

Zum Schluss will ich noch einige Resultate früherer Beobachtungen an anderen Metallen und Drahtsorten kurz angeben, bei denen ich noch nicht die spätere Genauigkeit erreicht hatte. Verschiedene Kupfersorten¹⁾ gaben bei sehr verschiedener Grösse der Gesammtänderung ganz gleichartige Curven; dieselben verliefen zu beiden Seiten des Wendepunktes längere Strecken hindurch fast geradlinig, ihnen gehört daher bei Darstellung durch die Function $h(t)$ ein sehr kleiner Werth der Constante b zu. Die im Laufe eines Tages bei 180° vor sich gehende Widerstandsänderung betrug bei einer Sorte 7 Proc., bei einer als rein gekauften nur $\frac{1}{2}$ Proc. Gold gab Curven von ähnlicher Gestalt wie Platin. Bei einer Silbersorte, die von der zu den Hauptbeobachtungen benutzten verschieden war, betrug die gesammte Widerstandsänderung bei 180° etwa 5 Proc. Die zugehörige Curve hatte nur einen Wendepunkt; bei einem der Drähte hatte schon bei Erhitzung von $\frac{1}{2}$ Min. Dauer nahezu die Hälfte der Gesammtänderung stattgefunden, nach 10 Min. war man schon dem Endwerthe sehr nahe. Bei 130° war die Gesammtänderung nicht wesentlich kleiner, der Factor k_{21} ($\vartheta_1 = 130^\circ$, $\vartheta_2 = 180^\circ$) war etwa = 80. *An allen diesen Metallen bestand die Aenderung in einer Abnahme des Widerstandes.*

Königsberg i. Pr., Math.-Phys. Laborat., im Juni 1890.

1) Infolge des Angreifens des Kupfers durch das Leinöl sind die beobachteten Aenderungen kleiner als die ohne Störung erfolgenden.

**V. Beiträge zur Theorie des Secundärelementes;
von F. Streintz und G. Neumann.**

(Zweite Mittheilung.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde gezeigt, wie sich jede einzelne Platte eines Secundärelementes electromotorisch während der Ladung und Entladung verhält, ferner wurde nachgewiesen, dass eine Anzahl von Erscheinungen durch den Einfluss des absorbirten Wasserstoffs ihre Erklärung findet.

Die Aufgabe, welche nunmehr herantritt, besteht darin, festzustellen, in welcher Art die Electroden durch die abgeschiedenen Ionen in den verschiedenen Phasen ihrer Thätigkeit chemisch verändert werden. Eine vollständige Lösung dieser Aufgabe durch directe chemische Analysen der Platten erscheint bei der Schwierigkeit, welche die Untersuchung der electromotorisch wirksamen, jedoch ausserordentlich dünnen Oberflächenschichten bietet, ziemlich ausgeschlossen. Man musste daher einen indirecten Weg in der Weise einschlagen, dass man eine Reihe von Bleiverbindungen, von denen im allgemeinen vermuthet werden konnte, dass sie im Elemente in Thätigkeit treten, auf ihr electromotorisches Verhalten prüfte. Bei der Kenntniss, welche man nach dieser Richtung über jede einzelne Platte besitzt, waren voraussichtlich Schlüsse zu ziehen auf das Vorhandensein oder Fehlen jener.

5. Ueber die Darstellung und das electromotorische Verhalten verschiedener Bleiverbindungen.

Der Untersuchung unterzogen wurden die nachstehenden Substanzen: Suboxyd (Pb_2O), Oxyd (PbO), Mennige (Pb_3O_4), Superoxyd (PbO_2), ferner Oxydhydrat $\text{Pb}(\text{OH})_2$, Superoxydhydrat H_2PbO_3 , und endlich Sulfat PbSO_4 .

1) F. Streintz, Wied. Ann. 38. p. 344. 1889.

Die angewendete physikalische Methode bestand darin: man presste die zu untersuchende Substanz mittelst eines Handstempels in zwei starkwandige Glasgefäße, von denen das eine mit einer Platinelectrode, das andere mit einer vollkommen blank geschabten Bleielectrode versehen war. Eine mit verdünnter Schwefelsäure im Volumenverhältnisse 1:5 getränkte Wollschnur, deren Enden nur während der Versuchsdauer mit der Substanz und mit einer amalgamirten Zinkplatte, welche sich in einem mit Schwefelsäure von derselben Zusammensetzung gefüllten Becherglase befand, in Berührung standen, vermittelte die Leitung. Dabei war die Zinkplatte mit dem einen, die Platin-, bezw. Bleielectrode mit dem anderen Quadrantenpaare eines empfindlichen Electrometers verbunden. Um die Substanz vor dem Angriffe der in der Wollschnur enthaltenen Säure möglichst zu schützen, wurden die Beobachtungen aus den ersten Ausschlägen am Electrometer gewonnen und dieses in gleicher Weise mit Clarkelementen geaicht.

Ergab die Messung einen von der gewählten Electrode unabhängigen constanten Werth, dann wurde auf metallische Leitung geschlossen, änderte sich jedoch der Werth mit dem Wechsel der Electrode, dann musste electrolytische Leitung der Substanz angenommen werden. Es war dafür gesorgt, dass sich die Substanzen in trockenem Zustande befanden.

Das Suboxyd (Pb_2O), eine sehr zersetzliche Substanz, ist die Oxydationsstufe des Bleies, welche sich an der Oberfläche dieses Metalls beim Liegen an der Luft bildet. Es wurde nach der Methode von Dulong¹⁾ dargestellt. Zu diesem Zwecke musste aus reinem Bleiacetat und Ammoniumoxalat gefälltes, gut gewaschenes (1:1 500 000) Bleioxalat bei Luftabschluss auf 300° erhitzt werden. Diese Operation geschah in einer Glasröhre, welche mit einem Röhrenluftbad constant auf 300° erwärmt wurde. Durch die Röhre strömte reine, trockene Kohlensäure. Um den Gang der Zersetzung beobachten zu können und um zu verhindern, dass Feuchtigkeit in das Rohr gelange, war das Ende derselben mit einer

1) Dulong, vgl. Kraut-Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl. III. p. 206. 1875.

Drechsel'schen Trockentflasche verbunden. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde die im Kohlensäurestrom erkaltete Röhre gewogen und dann in der oben genannten Weise bis zum constanten Gewicht behandelt. Das erhaltene grauschwarze Pulver wurde in einer gut schliessenden Flasche, deren Stöpsel mit Paraffin übergossen war, aufbewahrt. Analyse: 3,4504 g Substanz lieferten 4,8059 g Bleisulfat, welchen 3,2855 g Blei oder 95,22 Proc. entsprechen. Pb_2O enthält 96,26 Proc. Pb.

Die Potentialdifferenz dieser Substanz an einer Blei-electrode ergab 0,42 Volt, die an einer Platinelectrode 1,06 Volt gegen Zink. Der Widerstand der Verbindung scheint ein sehr grosser zu sein, da das Electrometer erst allmählich die vollständige Ladung aufnahm und die Messungen daher nicht, wie in allen weiteren Fällen, aus dem ersten Ausschlage, sondern erst aus dem dauernden der Electrometernadel erfolgen konnte.

Bleioxyd (PbO) wurde mit geringen Modificationen nach den Angaben von Berzelius¹⁾ erhalten. Man erhitzte absolut reines Bleinitrat bis zur vollkommenen Zersetzung nicht zu stark in einem Porzellantiegel und rührte es dann mit concentrirter Bleinitratlösung zu einem Brei an; mit diesem Brei wurden die Wände eines zweiten Porzellantiegels dick überstrichen. In diesen Tiegel brachte man nach vorhergegangenen Trocknen desselben Bleinitrat, welches dann gleichfalls durch schwaches Glühen zersetzt wurde. Von dem Tiegelinhalte kam nur der in der Mitte befindliche Theil in Verwendung. Das erhaltene Bleioxyd bildete ein schwach röthliches, gelbes Pulver.

Analyse: Aus 1,2473 g Substanz entstanden 1,6964 g Bleisulfat, in diesem sind 1,1585 g Pb oder 92,95 Proc. PbO enthält 92,82 Proc. Pb.

Das Oxyd ergab die Potentialdifferenz 0,46 Volt an einer Blei-, 1,32 Volt an einer Platinelectrode.

Mennige (Pb_3O_4) wurde nicht besonders hergestellt, sondern das aus der Fabrik „Bleiberger Union“ bezogene

1) Berzelius, vgl. Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. 5. Aufl. 2, III. p. 1171. 1884.

Präparat verwendet. Diese Verbindung lieferte an Pb 0,75, an Pt 1,53 Volt gegen Zink.

Bleisuperoxyd (PbO_2) resultirte nach dem wenig abgeänderten Verfahren von Wöhler.¹⁾ Mit reinem Natriumcarbonat gefälltes Bleiacetat gab mit Brom so lange versetzt, bis die über den Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt war, braunes Bleisuperoxyd. Dieses wurde durch Dekantation ausgewaschen, bis die Waschwässer weder mit Silbernitrat Bromreaction, noch mit Schwefelwasserstoff Bleireaction zeigten. Das Product mit Salpetersäure gekocht gab kein Blei ab, war also oxydfrei.

Analyse: 3,7982 g dieses Oxydes gaben 4,7959 g Sulfat mit einem Gehalt von 3,2752 g Blei oder 86,23 Proc.; PbO_2 verlangt 86,59 Proc. Pb.

Mit dieser Verbindung wurden zahlreiche electrometrische Beobachtungen angestellt. An einer Bleielectrode ergab sich ein Mittelwerth von 2,410 Volt, an einer Platinelectrode von 2,411 Volt. Dabei weichen die Einzelbeobachtungen nur wenig von dem Mittel ab. Es steht daher ausser Frage, dass Bleisuperoxyd *metallisch leitet*.

Aron²⁾ beobachtete, dass PbO_2 mittelst Collodium auf Bleistreifen aufgetragen, eine ursprüngliche Spannung von 1,4 Daniell gegen Blei zeige, diese Spannung jedoch schon nach kurzer Zeit auf den Werth von ungefähr 1 Dan. sinke. Aron wurde durch diesen Versuch auf die Vermuthung geführt, dass nicht PbO_2 , sondern vielmehr das von Wernicke³⁾ dargestellte Bleisuperoxydhydrat die electromotorisch so kräftig wirksame Verbindung im Elemente sei.

Es stellte sich auch bei den vorliegenden Versuchen mit PbO_2 heraus, dass die ursprüngliche Spannung von 2,4 Volt gegen Zink, welche einer Potentialdifferenz von ungefähr 2 Volt gegen metallisches Blei entspricht, nicht lange vorhielt, wenn die mittelst des gewöhnlichen Handstempels auf die Electrode gepresste Schicht von PbO_2 mit Schwefelsäure

1) Wöhler, Journ. f. prakt. Chem. 90. p. 383. 1863.

2) Aron, Electrotechn. Zeitschr. 4. p. 103. 1883.

3) Wernicke, Pogg. Ann. 141. p. 109. 1870.

übergossen worden war. Dabei bemerkte man jedoch aus der Verdunkelung der Farbe des PbO_2 , dass die Säure langsam dasselbe durchtränkte, bis sie endlich die metallische Electrode erreicht hatte. Selbstverständlich musste dann die Spannung sinken, da an die Stelle von PbO_2 allmählich Pb gegen Zn trat.

Zweifellos war es derselbe Vorgang, welcher bei dem Versuche von Aron die Potentialdifferenz herabdrückte.

Wurde in eine Glasröhre das Superoxyd mit Hülfe einer starken Filterpresse auf einen eingeschmolzenen Bleistempel gepresst — das Superoxyd bildete dann einen zusammenhängenden Cylinder von einer Festigkeit, welcher die der Kreide übersteigt —, und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so erhielt man folgende Potentialdifferenzen gegen amalgamirtes Zink:

unmittelbar nach der Zusammenstellung	2,42 Volt
nach einer Stunde	2,48 „
nach einem Tage	2,47 „
nach 2 Tagen	2,47 „
„ 8 „	2,47 „
„ 9 „	1,80 „

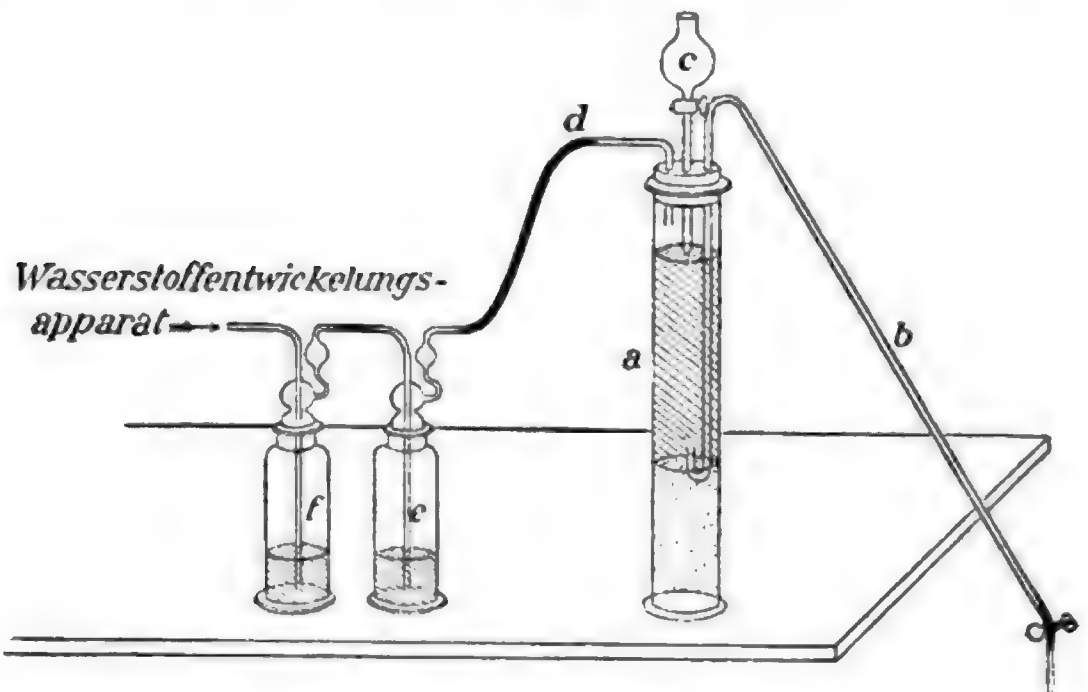
Das Potential der Superoxydschicht blieb demnach acht Tage lang unverändert, erst mit dem neunten Tage trat eine erhebliche Abnahme ein. Die Schwefelsäure hatte zu dieser Zeit den oberen Theil der Schicht völlig abgehoben, sodass er wie ein Pfropfen aussah, und erfüllte nun den Raum zwischen den beiden Parteen.¹⁾

Bleioxydhydrat $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Die Darstellung geschah aus reinem Bleiacetat und kohlensäurefreiem Ammoniak. Das Ammoniak wurde zur Reinigung mit etwa einem Drittel von der Menge Bleiacetat versetzt, welche nöthig ist, um es vollständig zu zersetzen, und mit der klaren Flüssigkeit das Bleihydroxyd gefällt. Um die Kohlensäure der Luft abzuhalten, geschah die Fällung in einem hohen Cylinder *a*, welcher mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein Heber *b*, dessen innerer

1) Vgl. eine ähnliche Beobachtung von Siemens im Anhang zu Aron, l. c. p. 103.

wieder nach oben gebogener Schenkel bis zur Oberfläche des erzeugten Niederschlages reichte. In der zweiten Bohrung befand sich ein Tropftrichter (*c*) und in der dritten ein rechtwinkliges, unter dem Stopfen endendes Leitungsrohr (*d*), welches mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat nebst Waschflaschen (*e* und *f*) verbunden war.

Zunächst kam in den Cylinder die Bleiacetatlösung, dann wurde der Stopfen mit dem am Ende mittelst Quetschhahn verschlossenen Heber aufgesetzt, alsdann der Rest des



Cylinders mit Wasserstoff gefüllt und hierauf das Ammoniak durch den Tropftrichter hinzugeben, indem der Stöpsel der Waschflasche *e* gelüftet und sowohl dieser wie der Hahn des Tropftrichters sofort nach dem vollendeten Einfließen geschlossen wurde. Hatte sich der Niederschlag abgesetzt, so öffnete man den Quetschhahn am Heber und die über dem Bleihydroxyd stehende Flüssigkeit wurde durch den Wasserstoff herausgedrängt. Dann wird, wie vorher mit Ammoniak, der Cylinder mit ausgekochtem Wasser durch den Tropftrichter gefüllt, der Inhalt geschüttelt und solange mit ausgekochtem Wasser gewaschen, als noch die abfließende Flüssigkeit Reaction auf Blei oder Ammoniak zeigte. Auf ersteres geschah die Prüfung mit Schwefelwasserstoff, auf letzteres mit Nessler'schem Reagenz. Der Niederschlag wurde sofort nach der Darstellung, in noch feuchtem Zustande, benutzt, und zeigte sich in Berührung mit der saueren Schnur

electromotorisch sehr veränderlich. So ergab diese Verbindung an einer Bleielectrode im ersten Augenblicke 0,61 Volt, eine halbe Minute später nur mehr 0,56 Volt gegen Zn. Aus diesem Grunde wurde sie in ihrem Verhalten an einer Platinelectrode gar nicht untersucht.

Bleisuperoxydhydrat bekamen wir nach der Wernicke'schen Vorschrift aus Natriumbleitartrat, welches entstand durch Lösen von 100 g Bleiacetat, 75 g Natriumhydroxyd und 100 g Kaliumhydrotartrat. Beim Eintragen des festen Natriumhydroxyd in die schwach erwärmte Bleiacetatlösung schied sich theils ein mennigrother, theils ein gelber Körper aus, welcher sich dann in dem Kaliumhydrotartrat vollständig löste. Die filtrirte kalte Flüssigkeit wurde in ein Becherglas gegossen, in welchem ein mit Lösung von weinsaurem Kalinatron gefülltes Thondiaphragma stand. Die Electroden bestanden aus Platinblech: die Anode tauchte in die Lösung von Natriumbleitartrat, die Kathode in die von Kaliumnatriumtartrat. Der durch zwei Secundärelemente gelieferte Strom wurde durch Einschalten von Rheostatenwiderstand auf 0,12 A. gebracht; die Klemmenspannung zwischen den Electroden schwankte zwischen 2,4 und 2,6 Volt. Die Anode überzog sich anfänglich mit Schichten, welche die Farben dünner Blättchen sehr schön zeigten; später erhielt dieselbe vollständig das Aussehen einer geladenen positiven Platte des Plantéelementes. Während der Electrolyse entstand der einigen Kohlenwasserstoffen eigenthümliche unangenehme Geruch. Nach 24-stündiger Einwirkung des Stromes wurde ohne Unterbrechung desselben anfänglich mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, welcher nach der Poleck- und Thümmel'schen Methode¹⁾ gereinigt war, und von dem 20 ccm bei 120 mm Druck in 60 Minuten verdampfen. Nach dem Waschen mit Aether wurde das Hydrat sofort durch Biegen der Platinelectrode von dieser losgelöst und zwischen Fliesspapier abgepresst.

1) Poleck u. Thümmel, Ber. d. d. chem. Ges. 20. p. 2863. 1889.

Es wog die Substanz:

am	26. April	5 ^h	20 ^m	nachmittags:	4,6045 g	Die Gewichte variirten
"	"	5	45	"	4,6036 "	mit der Beschaffenheit
"	"	5	55	"	4,6031 "	der Luft; bei feuchtem
"	"	6	25	"	4,6021 "	Wetter war die Substanz
"	27. April	10	—	vormittags:	4,5869 "	schwerer als bei trockene-
"	28. April	7	15	"	4,5796 "	nem. Auf das kleinste
"	29. April	8	45	"	4,5761 "	Gewicht, also auf die am
"	30. April	8	45	"	4,5666 "	wenigsten hygroskopi-
"	1. Mai	11	—	"	4,5608 "	sches Wasser enthalten-
"	2. Mai	10	30	"	4,5581 "	de Verbindung bezogen
"	3. Mai	5	15	nachmittags:	4,5541 "	ergab die Analyse:
"	8. Mai	4	40	"	4,5843 "	4,5541 g lieferten 5,3859g
"	12. Mai	8	20	vormittags:	4,5836 "	Bleisulfat; diesem ent-
"	16. Mai	4	—	nachmittags:	4,5738 "	sprechen 3,6783 g Blei
"	6. Juni	8	40	vormittags:	4,5880 "	od 80,77 % Pb. H. PbO ₃
"	8. Juni	12	—	mittags:	4,5846 "	verlangt 80,54 % Pb.

Diese Formel stimmt mit der von Wernicke¹⁾ gefundenen. Vor kurzem hat Schreiber²⁾ anlässlich einer Untersuchung über electromotorische Kräfte dünner Superoxydschichten aus dem Gewichte des bei der Electrolyse von weinsaurem Bleioxydkali ausgeschiedenen Anions geschlossen, dass dies Hydroxyd nach der Formel $\text{Pb}(\text{OH})_4$ zusammengesetzt sei. Diese Formel wäre nur dann möglich, wenn man voraussetzt, dass die Verbindung schon durch das Waschen mit absolutem Alkohol einen Theil reinen Wassers abgegeben habe, denn die gefundene Bleimenge von 3,6783 g verlangt 4,8700 g $\text{Pb}(\text{OH})_4$, mithin ein Gewicht, welches bedeutend grösser ist, als jenes des direct nach der Darstellung gewogenen Hydroxydes. Es scheint demnach die Wernicke'sche Formel die richtige zu sein.

Am Electrometer ergab diese Verbindung an einer Blei-electrode 0,96 Volt, an einer Platinelectrode dagegen 1,68 Volt gegen Zink. Die Leitung geht mithin auf electrolytischem Wege vor sich.

Die electrometrische Untersuchung der verschiedenen Oxydationsstufen des Bleies ergibt das Resultat, dass die *Potentialdifferenz gegen Zink mit dem Gehalte der betreffenden Oxyde, bezw. Hydroxyde an Sauerstoff steigt*. Ferner besitzt nur ein einziges Oxyd, das PbO_2 , metallisches Leitungsvermögen.

1) Wernicke, l. c. p. 109.

2) Schreiber, Wied. Ann. 36. p. 662. 1889.

Bleisulfat PbSO_4 wurde aus reinem Bleiacetat und Schwefelsäure dargestellt und das gefällte Salz so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses weder Blei- noch Schwefelsäure-reaction zeigte. Das Electrometer zeigte eine Spannung von 0,82 Volt an der Pb-, eine solche von 1,14 Volt an der Pt-Electrode, wenn die Leitung durch die kurze Zeit dauernde Verbindung mit der Wollschnur hergestellt war. Wenn jedoch das Salz mit Schwefelsäure (1:5) übergossen sich selbst überlassen blieb, so sank die ursprüngliche Differenz $\text{HgZn} | \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4 | \text{Pb} = 0,85$ Volt nach mehreren Stunden auf 0,50 Volt, am nächsten Tage noch weiter bis zu einem Minimalwerthe von 0,45 Volt, um dann allmählich wieder auf 0,8 V. und darüber hinaus zu steigen. Die Erklärung wird in ähnlicher Weise wie bei PbO_2 darin zu suchen sein, dass die Schwefelsäure allmählich bis zur Electrode vordringt, wodurch an Stelle des Sulfates das Metall in Berührung mit der Säure tritt. Sobald dies erfolgt ist, hat man es mit der Combination:



zu thun.

Im nächsten Stadium wird durch Einwirkung der Säure die Oberfläche der Electrode allmählich in Sulfat umgesetzt, und so wieder die ursprüngliche Combination hergestellt.

Es ist leicht einzusehen, dass Schichten, welche durch chemische Processe gebildet werden, viel inniger an den Electroden haften, als solche, welche durch mechanischen Druck erzeugt sind.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, festzustellen, in welcher Weise das electromotorische Verhalten des Superoxydes sich verändert, wenn auf dasselbe eine electrolytisch leitende Bleiverbindung geschichtet wird.

Presst man auf PbO_2 Bleisuperoxydhydrat und stellt in der angegebenen Weise eine Verbindung durch die Wollschnur her, so erhält man regelmässig eine niedrigere Spannung als dem PbO_2 entspricht. Diese Spannung erwies sich bei verschiedenen Messungen ziemlich veränderlich, erreichte aber niemals den Werth von 2 Volt. War die Wollschnur mit Säure befeuchtet, dann schwankten die Zahlen zwischen

¹⁾ Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 178. 1886.

1,7 und 1,9, war sie mit destillirtem Wasser getränkt, so erhielt man 1,6 bis 1,7 Volt gegen Zink.

Eine auf PbO_2 gepresste Schicht von H_2PbO_3 verursacht demnach eine nicht unbeträchtliche Abnahme der electromotorischen Kraft der ersten Verbindung.

Schichtet man hingegen auf PbO_2 das Sulfat in einer Dicke von mehreren Millimetern, so wird dadurch die Potentialdifferenz des PbO_2 nicht geändert. Es ergab PbO_2 allein bei Berührung mit der Schnur 2,41, mit der aufgetragenen Sulfatschicht 2,40 Volt in derselben Versuchsanordnung.

6. Ergänzende Versuche mit Bleiplatten in Schwefelsäure. — Formeln.

Wenn man eine gewöhnliche an der Luft gelegene Bleiplatte in verdünnter Schwefelsäure mit einer amalgamirten Zinkplatte electrometrisch vergleicht, so findet man eine Potentialdifferenz von 0,75 bis 0,77 Volt; eine vollständig blanke Bleiplatte hingegen zeigt in derselben Combination nur 0,45 Volt. Zur Erklärung wurde angenommen¹⁾, dass die Oxydschicht, welche das Metall im ersten Falle bedeckt, die Vergrößerung der Potentialdifferenz bewirke. Nach den in § 5 mitgetheilten Zahlen ergibt sich jedoch, dass keiner der etwa in Betracht kommenden Oxydationsstufen eine derartige Vergrößerung zugeschrieben werden kann. Hingegen liefert das an einer Bleielektrode aufgetragene Sulfat einen Werth, welcher den obigen nur unbedeutend übersteigt.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde die vorher an der Luft gelegene Bleiplatte im Electrolyt dauernd belassen; die ursprüngliche Spannung von 0,78 Volt sank im Laufe weniger Stunden auf 0,45 Volt herab, um dann nach Tagen, also beträchtlich verlangsamt, wieder zu steigen bis zu Werthen, welche den ursprünglichen noch übertrafen. Also auch die Veränderung, welche die Platte mit der Zeit erfährt, geht analog vor, wie jene einer Bleielektrode, die von Sulfat umgeben ist. Man war demnach genöthigt, anzunehmen, dass die das Metall bedeckende Suboxydschicht

1) Streintz u. Aulinger, l. c. p. 178.

unmittelbar nach ihrer Berührung mit der Säure in Sulfat umgesetzt werde nach der Formel:



Nun dringt die Säure allmählich durch die gebildete Sulfatschicht hindurch, tritt in directen Contact mit der metallischen Oberfläche und bewirkt so das Absinken der Spannung bis auf den Metallwerth.

Im weiteren Verlaufe verwandelt sich durch den Angriff der Säure diese Oberfläche in Sulfat und die Spannung geht mit der neuen Veränderung wieder in die Höhe.

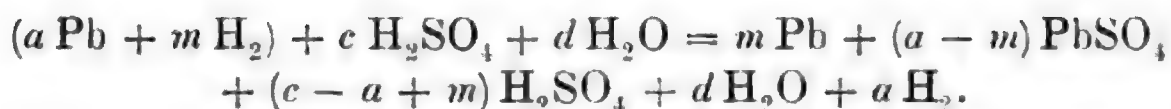
Eine Bleiplatte mit blanker Oberfläche, deren Ausgangswerth bei 0,45 Volt liegt, unterliegt in der Säure demselben Processe, wie die an der Luft gelegene Platte in ihrer zweiten Phase.

Wenn man hingegen die geladene negative Platte eines Elementes an der Luft trocknet und dann wieder in die Säure taucht, so ist zwar die ursprüngliche Potentialdifferenz dieselbe wie bei einer nicht formirten an der Luft gelegenen Platte, die Differenz sinkt auch — jedoch in bedeutend verlangsamtem Maasse — auf den Metallwerth herab, erhält sich aber von da an auf *vollständig constantem Niveau*. Dabei erstreckten sich die Beobachtungen auf den Zeitraum von zwei Monaten.

Eine geladene negative Platte, die stets in der Säure belassen bleibt, weicht von dem Metallwerthe überhaupt nicht ab.

Würde der Unterschied zwischen einer gewöhnlichen Bleiplatte und der geladenen negativen eines Elementes nur in der durch die Formirung bewirkten Vergrößerung der Oberfläche der letzteren bestehen, dann wäre ein Grund für das abweichende Verhalten beider Platten kaum aufzufinden. Unter der Voraussetzung, dass die geladene Platte mit absorbirtem Wasserstoff versehen ist, ergibt sich eine ungezwungene Erklärung der Erscheinung.

Sei durch a die Anzahl der wirksamen Bleimolecüle, ferner durch m jene der absorbirten Wasserstoffmolecüle gegeben, bedeute ferner $c\text{H}_2\text{SO}_4 + d\text{H}_2\text{O}$ die moleculare Zusammensetzung des Electrolytes, so gelangt man zur Gleichung:



An einer gewöhnlichen Platte ist $m=0$ und somit sämtliches Blei in Sulfat umgesetzt. An einer geladenen Platte hingegen ist $m > 0$ und die erzeugte Sulfatmenge geringer. Je nach dem Vorrathe von Wasserstoff wird also die Bildung von Bleisulfat und damit auch die Veränderung des Potentialwerthes der Platte verzögert. So lange die Variable m den Werth von a übersteigt, kann die Gleichung nicht erfüllt werden, und es bleibt die auf der linken Seite derselben gegebene Anordnung bestehen, d. h. eine Bildung von Sulfat findet überhaupt nicht statt.

Bei der Entladung des Elementes wird an der negativen Platte Sauerstoff entwickelt. In welcher Weise in diesem Falle der absorbirte Wasserstoff die Electrode vor Oxydation schützt, wurde in der ersten diesen Gegenstand behandelnden Mittheilung auseinandergesetzt.¹⁾ Nur muss, um die Erfahrungen, welche unterdessen über das electromotorische Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen gesammelt wurden, anzupassen, vorausgesetzt werden, dass das beim weiteren Vorrückender Entladung oder bei sehr kräftigen Entladungsströmen entwickelte PbO von der Schwefelsäure sogleich in Sulfat umgesetzt und dadurch das allmähliche Steigen der Potentialdifferenz bis zu 0,8 Volt beziehungsweise das augenblickliche Einsetzen derselben mit diesem höheren Werthe bedingt werde.

Die chemische Untersuchung der negativen Platte ergab, dass nach beendeter Ladung kein Sulfat an derselben vorhanden, dass aber in den Stadien vorgeschrittenerer Entladung dieses Salz bereits in geringerer oder grösserer Menge gebildet war. Um diesen Nachweis liefern zu können, wurde die Schwefelsäure des Voltameters durch Beschicken mit destillirtem Wasser so lange verdünnt, bis das dauernd geschlossen belassene Voltameter keinen Ausschlag an einer empfindlichen Spiegelboussole hervorrief. Es waren ungefähr 24 Stunden erforderlich, bis sich die ursprünglich mit Säure vollgesogene Platte mit reinem Wasser durchtränkt hatte.

1) F. Streintz, l. c. p. 355.

Das Secundärelement tritt in das Stadium der Erschöpfung, wenn an beiden Platten ein electrisches Gleichgewicht herbeigeführt ist. Gladstone und Tribe¹⁾ vermuthen, dass dasselbe unter gewissen Umständen durch die Bildung von Bleisulfat herbeigeführt werden könne. Die Unmöglichkeit dieser Vermuthung ergibt sich aus dem im § 5 untersuchten Verhalten von Blei gegen Sulfat einerseits, von Superoxyd gegen Sulfat andererseits. Die beiden englischen Chemiker bemerken jedoch, dass bei rasch entladene Zellen das metallische Blei nicht blos in Sulfat, sondern auch in Superoxyd verwandelt werden könne, eine Anschauung, welche aus physikalischen Gründen für alle bisher praktisch hergestellten Elemente ohne Rücksicht auf die Intensität des Entladungsstromes in Anspruch zu nehmen ist.²⁾

Die physikalische Methode hat vor der chemischen in diesem Falle den Vorzug, die weitaus empfindlichere zu sein, da, wie Oberbeck³⁾ und Schreiber⁴⁾ nachgewiesen, eine ausserordentlich dünne Schicht einer metallisch leitenden Substanz genügt, um die electromotorische Eigenschaft derselben zur Geltung zu bringen.

Eine Wiederholung des Versuches von Gladstone und Tribe, nach welchem bei der Electrolyse von Bleisulfat in Schwefelsäure zwischen Platinelectroden an der Anode Superoxyd, an der Kathode schwammiges Blei ausgeschieden wird, ergab dasselbe Resultat und kann somit als weiterer Beleg für die Richtigkeit des Satzes hingestellt werden, dass das an der negativen Platte bei der Entladung bereits gebildete Sulfat durch weitere Abscheidung von Sauerstoff zum Theile in Superoxyd umgesetzt wird.

Um nun auf die Vorgänge, welche sich auf einer positiven Platte in den verschiedenen Stadien ihrer Thätigkeit abspielen, zu kommen, soll zunächst hervorgehoben werden, dass sich dieselbe in Bezug auf Sulfatbildung conform mit der negativen Platte verhielt. An einer vollständig geladenen

1) Gladstone u. Tribe, Secundäre Batterien, deutsch v. Reichenbach, p. 36. 1884.

2) Streintz u. Aulinger, l. c. p. 186.

3) Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 669. 1887.

4) Schreiber, l. c. p. 670.

Platte konnte Sulfat nicht nachgewiesen werden, während der Entladung hatte sich aber das Salz gebildet.

Die Aron'sche Anschauung¹⁾, nach welcher das Superoxydhydrat der wirksame Körper im Elemente sei, findet durch die vorliegende Untersuchung keine Bestätigung, wenn auch zugegeben werden mag, dass dieser Körper bei der Ladung gewissermaassen als Nebenprodukt gebildet werden könne. Das electromotorische Verhalten des Electrolyten H_2PbO_3 tritt in den Hintergrund gegenüber dem metallischen Leiter PbO_2 , welcher, in entsprechend dichten Schichten aufgetragen, sowohl die hohe Potentialdifferenz als auch die Constanz des Elementes bewirkt.

Das während der Entladung der positiven Platte gebildete Sulfat verändert, wie ferner gezeigt wurde, die Potentialdifferenz in keinerlei Weise, und es ergibt sich daher auch kein Widerspruch mit den Erfahrungen, welche über das electromotorische Verhalten der positiven Platte während der Ladung und Entladung gesammelt wurden.

Das Ergebniss der Untersuchung lässt sich kurz dahin ausdrücken:

Die sämtlichen im Secundärelemente auftretenden Erscheinungen finden in dem Verhalten von Blei, dessen Sulfat und Superoxyd, ferner in dem der gasförmigen Ionen Sauerstoff und Wasserstoff ihre hinreichende Erklärung. Bei der Entladung wird die metallische Oberfläche der negativen Platte zunächst in Sulfat, dann zum Theil in Superoxyd umgesetzt, während das Superoxyd der positiven Platte oberflächlich in Sulfat übergeht; durch die Ladung hingegen wird das Sulfat an beiden Platten beseitigt, sodass nach Vollendung derselben die negative Platte aus Blei mit absorbirtem Wasserstoff, die positive Platte aus reinem Superoxyd besteht.

Es handelt sich nun noch darum, das Gesagte durch chemische Gleichungen auszudrücken. Die Anzahl der an einer geladenen negativen Platte vorhandenen Bleimolecüle sei wieder durch a , ferner jene der absorbirten H-Molecüle durch m gegeben. Aus dem Electrolyt von der Zusammensetzung ($c \text{ H}_2\text{SO}_4 + d \text{ H}_2\text{O}$) wird bei der Entladung so lange

1) Aron, l. c. p. 103.

O abgeschieden, bis das Metall mit einer electromotorisch eben wirksamen Schicht von Superoxyd bedeckt ist. Ein Theil des entwickelten O wird gasförmig bleiben, und es soll angenommen werden, dass zur Herstellung der Schicht die Entwicklung von k O-Moleculen erforderlich ist. Man erhält dann:

$$\begin{aligned} & (a \text{ Pb} + m \text{ H}_2) + c \text{ H}_2\text{SO}_4 + (d - k) \text{ H}_2\text{O} + k \text{ O} \\ &= (a + m - g) \text{ Pb} + (g - f - m) \text{ PbO}_2 + f \text{ PbSO}_4 + (c - f) \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ & \quad + (f + d + m - k) \text{ H}_2\text{O} + (k + f + m - 2g) \text{ O}. \end{aligned}$$

An der positiven Platte wird der Process der Entladung bis zur Abscheidung von k -Moleculen H geführt. Bezeichne a_1 die Anzahl der PbO_2 , b_1 jene der H_2PbO_3 , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} & a_1 \text{ PbO}_2 + b_1 \text{ H}_2\text{PbO}_3 + c \text{ H}_2\text{SO}_4 + (d - k) \text{ H}_2\text{O} + k \text{ H}_2 \\ &= (a_1 - g_1) \text{ PbO}_2 + (b_1 - h_1) \text{ H}_2\text{PbO}_3 + f_1 \text{ PbSO}_4 + (c - f_1) \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ & \quad + (d + 2f_1 + h_1 - k) \text{ H}_2\text{O} + (k - f_1) \text{ H}_2, \end{aligned}$$

wobei:

$$f_1 = g_1 + h_1.$$

Nur der Vollständigkeit wegen wurde auch $\text{H}_2\text{PbO}_3 = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ in die Formel aufgenommen; denkt man sich diese Verbindung nach der Entladung der Platte in Superoxyd und Wasser zerfallen, so hat man $b_1 = h_1$ zu setzen. Will man aber, um die Formel übersichtlicher zu gestalten, jene überhaupt nicht berücksichtigen, so kann $b_1 \text{ H}_2\text{PbO}_3$ in $a_1 \text{ PbO}_2 + (d - k) \text{ H}_2\text{O}$ enthalten gedacht werden und es ist somit auch $b_1 = 0$ zu setzen.

Von den gasförmigen Ionen wurden die gleichen Mengen als zu H_2O vereint gedacht; damit soll jedoch weiteren Untersuchungen über die Entwicklung von freien Gasen an beiden Platten in keinerlei Weise vorgegriffen werden. So ist es z. B. nach den Versuchen über die Rückstandsbildung wahrscheinlich, dass auch noch nach vollendeter Entladung der negativen Platte eine Anzahl von H-Moleculen absorbirt bleibe; dadurch würde die gebildete H_2O -Menge geringer, die entwickelte O-Menge hingegen grösser ausfallen.

Hervorzuheben ist noch, dass die Formeln nur für die in die Praxis eingeführten Elemente Geltung besitzen. Bei diesen Elementen sind nämlich beide Platten von ungefähr gleich grosser electrolytisch thätiger Oberfläche, da die abgewendeten Seiten der etwa vermehrten negativen Platten

nur in geringfügigem Grade an den Processen bei der Ladung und Entladung theilnehmen.

Wenn man hingegen die thätige Oberfläche der Superoxydplatte bis zu einem gewissen Grade verkleinert, dann wird durch sie die Erschöpfung des Elementes herbeigeführt werden. Dies muss, wie aus dem Vorhergehenden leicht einzusehen ist, dadurch bewirkt werden, dass das an der positiven Platte entstandene Sulfat durch fortgesetzte Abscheidung von H theilweise zu metallischem Blei reducirt wird.

In einer dritten Mittheilung sollen zunächst Bestimmungen der Capacität von Elementen mit verschieden grossen positiven Platten veröffentlicht, ferner weitere Angaben über das Verhalten der gasförmigen Ionen gemacht werden; calorimetrische Untersuchungen endlich sollen den Gegenstand zum Abschlusse bringen.

Phys. u. chem. Inst. der Univ. Graz, Ende Juni 1890.

**VI. Ueber eine Methode
zur Bestimmung der Rotationsdispersion circular
polarisirender Substanzen;
von Johs. Seyffart.**

Auszug aus einer Erlanger Inauguraldissertation 1889.

(Hiersu Taf. II.)

Zur Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene für Licht von bestimmter Wellenlänge sind, abgesehen von der ersten approximativen Bestimmungsweise Biot's¹⁾, bisher die folgenden Methoden angewandt worden:

1. Die Broch'sche Methode²⁾, welche von G. Wiedemann³⁾, Arndtsen⁴⁾, Soret und Sarasin⁵⁾ theilweise Verbesserungen erfahren hat. Der Hauptmangel derselben besteht in der nur zeitweise möglichen Benutzung des als Lichtquelle dienenden Sonnenlichtes.

2. Die V. von Lang'sche⁶⁾ Methode, die auch von Guye⁷⁾ benutzt wurde, bei welcher die grösste Abweichung einer Beobachtung vom Mittelwerth $\pm 0,10^\circ$ beträgt. Für dunklere Farben ist die Methode auch bei Drummond'schem Licht nicht anwendbar.

Bei eigener Prüfung derselben mit Benutzung einer Doppelsäule aus rechts- und linksdrehendem Quarz erhielt ich als grösste Abweichung vom Mittelwerth:

$\pm 1,5^\circ$ für die Na-Linie und $\pm 4,5^\circ$ für die H γ -Linie.

Die dünne Schicht des Klebmittels der beiden Quarzdoppelplatten erzeugte an der Berührungsstelle der beiden übereinander zu stellenden Streifen eine geringe unregelmässige Verdickung, wesshalb nicht sicher auf das im Ganzen gerade und gleichmässig verlaufende Band eingestellt werden konnte.

1) Biot, Mem. de l'Acad. d. sciences, Paris 1819. 2. p. 41.

2) Broch, Dove's Rep. d. Phys. 7. p. 113. 1846.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 82. p. 215. 1851.

4) Arndtsen, Ann. de chim. et de phys. (3) 54. p. 403. 1858.

5) Sarasin, Compt. rend. 95. p. 635. 1882.

6) V. v. Lang, Pogg. Ann. 156. p. 422. 1875.

7) E. Guye, Arch. de Gen. (3) 22. p. 130. 1889.

3. H. Wild¹⁾ hat sein Polaristrobometer für den Gebrauch von weissem Licht, sowie zur Bestimmung der Rotationsdispersion eingerichtet, indem er nahe vor dem Polarisoskop ein Amici'sches Prisma mit gerader Durchsicht befestigte, um dessen Ende das Polariskopfernrohr zur messbaren Einstellung auf die verschiedenen Theile des Spectrums drehbar ist. Das Polarimeter ist jedoch insofern noch vom Sonnenlicht abhängig, als die untersuchte Farbe von bestimmter Wellenlänge zuvor durch Einstellung auf die entsprechende schwarze Linie des Sonnenspectrums ermittelt werden muss.

4. F. Lippich²⁾ empfiehlt mittelst eines grossen lichtstarken Spectralapparates ein reines Spectrum auf der Spaltenebene eines Collimators zu entwerfen, der sodann das annähernd monochromatische Licht als paralleles Strahlenbündel den Polarisatoren zuführt. Das bewegliche Fernrohr des Spectralapparates ist, bei umgekehrter Aufstellung desselben, durch Einsetzen eines Lichtspaltes zum Collimator gemacht und man kann durch Drehung desselben jeden beliebigen Theil des Spectrums in den Polarisationsapparat werfen.

Um die Fehlergrenze bei Bestimmung der Drehung der Polarisationsebene, welche für einfache Polarisation bei den bekannten Polarimetern zwischen $0,02$ bis $0,04^\circ$ als grösstem Einstellungsfehler schwankt, für Beobachtungen mit homogenem Licht möglichst auf ein gleiches Maass herabzudrücken, habe ich die nachfolgend unter A beschriebene Methode angewendet, mit Hülfe deren zugleich die Rotationsdispersion des Rohrzuckers sehr genau festgestellt wurde. Die betreffenden Bestimmungen sind unter C und D zusammengestellt, ebenso einige Bestimmungen über die Rotationsdispersion der Weinsäure unter E. Ein besonderes Capitel, die Berechnung der Fehlergrenzen der Methode, ist unter B eingeschaltet.³⁾

Die bisher auf ihre Polarisationsrotationsdispersion untersuchten Körper sind hauptsächlich folgende:

1) Wild, Bull. de l'Acad. de St. Petersb. 28. p. 408. 1853.

2) F. Lippich, Wien. Ber. 85. p. 268. 1882.

3) Die schriftliche Ausarbeitung der in den Jahren 1878—1879 im physikalischen Laboratorium des Hrn. Geheimrath Prof. G. Wiedemann unternommenen Versuche früher zu beenden, bin ich durch technische Stellungen verhindert gewesen.

Der Quarz von Broch¹⁾, Stefan²⁾, v. Lang³⁾, Soret und Sarasin⁴⁾; — Rohrzucker von Arndtsen⁵⁾, Stefan⁶⁾; — Traubenzucker von Hoppe-Seyler⁷⁾; — Citronenöl und Terpentinsel von G. Wiedemann⁸⁾; — Weinsäure und Aepfelsäure von Arndtsen⁹⁾; — feste Weinsäure von Biot¹⁰⁾; — einige weinsaure Salze von Krecke¹¹⁾; — natürlicher Campher von Arndtsen¹²⁾; — Gallensäure von Hoppe-Seyler¹³⁾; — Cholesterin von Lindenmeyer¹⁴⁾; — ätherische Oele und Campher bei verschiedenen Temperaturen von Gernez¹⁵⁾; — Santonin und seine Derivate von R. Nasini¹⁶⁾; — Natriumchlorat von E. Guye.¹⁷⁾

A. Anordnung des Dispersionspolarimeters.

Der Apparat (Taf. II Fig. 1) besteht aus einem Sciop-
ticon *A*, in welchem das Licht durch einen gut centrirten
Strahl von Leuchtgas und Sauerstoff auf einer Fläche von

- 1) Broch, Dove's Rep. d. Phys. 7. p. 115. 1846.
- 2) Stefan, Wien. Ber. 50. p. 88. 1864. Pogg. Ann. 122. p. 631. 1864; 126. p. 658. 1865.
- 3) V. v. Lang, Pogg. 156. p. 422. 1875.
- 4) Soret u. Sarasin, Pogg. Ann. 157. p. 447. 1875. Compt. rend. 81. p. 610. 1875; 83. p. 818. 1876; 84. p. 1362. 1877; Compt. rend. 95. p. 635. 1882.
- 5) Arndtsen, Ann. de chim. et de phys. (3) 54. p. 403. 1858. Pogg. Ann. 105. p. 312. 1858.
- 6) Stefan, Wien. Ber. (2) 51. p. 486. 1865. Pogg. Ann. 126. p. 658. 1865.
- 7) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1867. p. 55; 14. p. 303. 1875.
- 8) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 82. p. 215. 1851.
- 9) Arndtsen, Ann. de chim. et de phys. (3) 54. p. 403. 1858. Pogg. Ann. 105. p. 312. 1858. Berl. Jahresber. d. Phys. p. 428. 1872.
- 10) Biot, Ann. de chim. et de phys. (3) 28. p. 351. 1850.
- 11) Krecke, Arch. Neerl. 7. p. 97. 1872. Berl. Jahresber. d. Phys. p. 428. 1872.
- 12) Arndtsen, Ann. de chim. et de phys. (3) 54. p. 403. 1858.
- 13) Hoppe-Seyler, Journ. f. prakt. Chem. 89. p. 257. 1863. Chem. Centralbl. p. 129. 1864.
- 14) Lindenmeyer, Journ. f. prakt. Chem. 90. p. 323. 1861.
- 15) Gernez, Ann. de l'école nom. 1. p. 1. 1864.
- 16) R. Nasini, Atti della R. Acad. dei Lincei, Roma. (3) 13. p. 129. 1882.
- 17) E. Guye, Arch. de Gen. (3) 22. p. 130. 1889.

3 mm auf dem Kalkconus erzeugt wird, ferner aus dem Spectrometer S_I mit einem um messbare Winkel drehbaren Prisma, dem einfachen Spectralapparat S_{II} , welchem das Lichtbündel durch den beweglichen Winkelspiegel W zu-reflectirt werden kann, und dem einfachen, aus zwei Nicols bestehenden Polarisationsapparat P .

Im Spectrometer S_I befindet sich im Brennpunkt der zweiten Objectivlinse und des Oculars ein Diaphragma O eingeschoben, mit einem senkrechten Spalt, dem Ocularspalt, von 0,06 mm Breite, der auf eine Höhe von 6 mm abgeblendet wurde. Das Diaphragma ist senkrecht zur Fernrohraxe drehbar, sowie ferner noch derart verschiebbar angeordnet, dass es ganz ausserhalb des Gesichtsfeldes gebracht werden kann.¹⁾

Der Ocularspalt ist gleich dem Collimators spalt und der Prismakante der Hauptdrehungsaxe des Spectrometers parallel zu stellen, indem man ihn mit Hülfe einiger scharfen, möglichst weit von einander abstehenden Spectrallinien dem Collimators spalt entsprechend orientirt, dessen Weite $\frac{1}{3}$ mm beträgt. Nachdem die Parallelstellung des Ocularspaltes, welche am gleichzeitigen Eintritt der beiden gekrümmten Enden der Spectrallinien in den Spalt erkannt wird, bewirkt ist, wird auch der Collimators spalt bis auf eine geringe Höhe, etwa 3 mm abgeblendet.

Das Ocularfernrohr wird auf die brechbarste Spectrallinie, welche noch beobachtet werden soll, nachdem das Prisma für diese auf das Minimum der Ablenkung eingestellt war, eingestellt, ein wenig nach dem Ultraviolett gedreht und in dieser Lage unveränderlich befestigt. Von den beiden beim Drehen des Prismas durch das Gesichtsfeld gehenden Spectren wird dasjenige mit der grösseren Farbendispersion zur Untersuchung benutzt, wobei also die Normale der Austrittsfläche den geringsten Winkel mit der Axe des Fernrohres bildet und damit nach L. Ditscheiner²⁾ auch die Krümmung der Spectrallinien am kleinsten ist.

1) Diese letztere Vorrichtung fehlte zwar beim benutzten Apparat, ist aber zur besseren Justirung des Spectrometers unerlässlich.

2) Ditscheiner, Wien. Ber. math. nat. Cl. 51. II. p. 368. 1865.

Die den gewählten Spectrallinien entsprechenden Stellungen des Prismas werden auf einem Gradbogen abgelesen, auf dem ein am Prisma teller befestigter Arm mit Nonius sich hin bewegt.

Vor dem Ocular des Fernrohres befindet sich eine Cylinderlinse C_1 mit zum Ocularspalt senkrecht stehender Axe und einer solchen Brennweite, dass das Bild, welches sie entwirft, annähernd in die Mitte zwischen den beiden Nicols des Polarisationsapparates zu liegen kommt. Die Cylinderlinse ist abnehmbar, um die Einstellung des Ocularfernrohres und die Parallelstellung des Ocularspaltes bewirken zu können.

Zur Ermittlung der genauen Stellungen des Prismas für die gewählten Spectrallinien dient der Spectralapparat S_{II} , dem das durch die Cylinderlinse C_1 gehende Lichtbündel mittelst des beweglichen Winkelspiegels W zu reflectirt wird. Dasselbe erscheint im Gesichtsfeld, in welchem gleichzeitig auf bekannte Weise die entsprechende Vergleichsspectrallinie erzeugt wird, als ein Theilspectrum von mehrfacher Breite der letzteren — in unserem Falle etwa der achtfachen —, das beim Hin- und Herbewegen des Winkelspiegels, also dem Vorbeiführen des Lichtbündels am zweiten Collimators spalt, unbeweglich bleibt und sich scharf abgrenzt, sobald der Ocularspalt genau auf dem Brennpunkt der jeweilig eingestellten Spectrallinie einsteht. Infolge der Brennweite der benutzten Cylinderlinse I konnte der Collimator I nicht auf ∞ eingestellt werden und die Brennpunkte der verschiedenen Farben lagen ziemlich weit auseinander — vom H_α bis R_h gerade 20 mm —, auf welche daher durch Verschieben des Auszugsrohres der Ocularspalt jedesmal besonders einzustellen war.

Der Polarisationsapparat P ist ein einfacher Mitscherlich'scher Apparat mit drehbarem Polarisator. Infolge der Wirkung der Cylinderlinse I erscheint im sonst dunkelen Gesichtsfelde nur eine feine, äusserst blendende senkrechte Linie, die beim Kreuzen der Nicols entweder ganz ausgelöscht oder bei zwei bestimmten um 180° von einander abstehenden Lagen des Analysators von einem schwarzen, etwas geneigten Querstreifen durchwandert wird. Diese letztere Lage des Analysators wird durch versuchsweises Drehen desselben um

seine Axe leicht gefunden und ist in einer bestimmten günstigen Orientirung des Hauptschnittes des Analysators gegen die Axe des Strahlenbündels begründet.

Da die Breite des Querstreifens im umgekehrten Verhältniss zur Wellenlänge des angewandten Lichtes wächst, so löscht derselbe in den dunkleren Farben die Mittellinie ganz aus und ist nur im Na-Gelb zur scharfen Einstellung benutzbar. Die hiermit bewirkte Nullpunktseinstellung in beiden Halbkreisen ergab Maximalabweichungen vom Mittelwerth aus 8 Einstellungen im Betrag von $0,02^{\circ}$ — $0,04^{\circ}$, und mit Einlegung verschieden stark drehender activer Lösungen von $0,02^{\circ}$ — $0,20^{\circ}$.

Um auch für die übrigen Spectralfarben eine gleich scharfe Einstellung zu ermöglichen, befindet sich zwischen der activen Lösung und dem Analysator noch eine zweite Cylinderlinse, deren Axe dem Ocularspalt parallel steht; sie lässt sich in einem Schlitten mit Triebvorrichtung zur Seite schieben, sodass man während der Untersuchung zugleich mit und ohne Cylinderlinse II beobachten kann. Die Brennpunktlinie derselben lag dicht hinter dem Nicol II und die Brennweite betrug 3 Zoll. Bei so starker Convergenz der das Nicol II durchsetzenden Lichtstrahlen muss man den Analysator fest und den Polarisator drehbar machen und für den letzteren das Glazebrook'sche Prisma mit senkrechten Stirnflächen zur Apparatenaxe wählen.

Durch die Cylinderlinse II wird im dunkelen Gesichtsfelde ein äusserst blendendes, horizontal verlaufendes, etwa 25 mm langes und 2—3 mm hohes Band erzeugt, das zu beiden Seiten von den vom Ocularspalt herrührenden Interferenzstreifen durchsetzt wird (s. Taf. II, Fig. 2). Beim Kreuzen der Nicols tritt in das etwas lichtschwächer werdende Band ein schwarzer senkrecht oder etwas schräg verlaufender Streifen, dessen Stellung auf die Mitte des hellen Bandes selbst in den dunkelen Farben noch leicht und sicher bewirkt werden kann. Die Maximalablesungsdifferenzen einer einzelnen Beobachtung des Nullpunktes vom Mittelwerth aus 6—10 Einstellungen waren folgende:

für	H-Roth	Na-Gelb	Tl-Grün	H-Blau	Sr-Blau	H-Viol.	Rb-Viol. II
	$\pm 0,04^{\circ}$	$\pm 0,02^{\circ}$	$\pm 0,03^{\circ}$	$\pm 0,04^{\circ}$	$\pm 0,04^{\circ}$	$\pm 0,06^{\circ}$	$\pm 0,14^{\circ}$

Die Differenzen vergrösserten sich bei Einlegung activer Lösungen etwas.

Diese grosse Empfindlichkeit bei Anwendung der Cylinderlinse II ist in der sehr starken Convergenz der Lichtstrahlen begründet, wodurch eine Drehung der Polarisationssebene hervorgebracht wird, sobald die Axe des Lichtbündels sich gegen die Axe der Cylinderlinse II verschiebt und umgekehrt.

B. Berechnung der Fehlergrenzen des Dispersionspolarimeters.

Die Breite jeder Linie des Theilspectrums im Spectralapparat II ist trotz des sehr engen Ocularspaltes eine ziemlich beträchtliche; sie wurde durch den Winkel bestimmt, um den man das Prisma drehen musste, um die Linie des Theilspectrums an der entsprechenden Spectrallinie vorbeizuführen. Die erhaltenen Werthe sind beispielsweise:

für die Na-Linie $-0,20^\circ = 12' - ''$, für die H_γ -Linie $-0,425^\circ = 25' 30''$.

Trotz dieser beträchtlichen Breite des Spectrumausschnittes war die genaue Einstellung des Prismas I bei Orientierung des Spectralbandes mitten unter die zugehörige Spectrallinie und des Ocularspaltes auf den Brennpunkt der durchpassirenden Lichtstrahlen bequem bis zu $0,025^\circ$ erreichbar, bei sorgfältiger Beobachtung sogar bis zu $0,01^\circ$.

Aus dieser Fehlergrenze der Prismafalschstellung von $0,025^\circ$, welche für alle Farben annähernd gleich bleibt, habe ich die hierdurch bedingte Fehlergrenze der Polarisation berechnet, indem zunächst aus den Brechungsexponenten des Glasprismas I für die gewählten Spectrallinien die Brechungsexponenten und die diesen zukommenden Wellenlängen für die Randstrahlen des auf diese eingestellten Lichtbündels und für den Mittelstrahl desselben in dem Falle, wenn das Prisma um $0,025^\circ$ gegen die normale Einstellung verschoben wird, abgeleitet wurden.

Auf Grund dieser und der mittelst meiner hier angewandten Methode selbst erhaltenen Drehungsbeträge für eine bestimmte Zuckerlösung sind die Constanten der Boltzmann'schen Gleichung:

$$\varrho = \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4}$$

bestimmt worden, woraus schliesslich für dieselbe Zuckerlösung die *Polarisationsfehler durch Prismafalschstellung* um $0,025^\circ$, sowie die *Polarisationsdifferenzen für Mittelstrahl und Randstrahl des Lichtbündels* sich ergeben.

Bei 20 Proc. Zuckerlösung und 140 mm Rohrlänge steigt die letztere Differenz für Na_δ bis H_γ von $0,871^\circ$ auf $1,003^\circ$, ist also ziemlich constant; wogegen der Polarisationsfehler durch obige Prismafalschstellung für H_α bis H_γ von $0,122^\circ$ auf $0,060^\circ$ fällt.

Directe Messungen am Apparat stimmten mit dieser Berechnung gut überein.

Die für den Apparat trotz engen Ocularspaltes verbliebene Breite des Spectrumausschnittes stellte sich besonders für die Beobachtung in den dunkleren Farben als unumgängliche Nothwendigkeit heraus, da die Fixirung des Beobachtungsbildes derart geschieht, dass zu beiden Seiten des mittleren schwarzen Bandes auf gleiche Helligkeit des nicht ausgelöschten Theiles vom Theilspectrum eingestellt wird, während andererseits eine grössere Breite des letzteren die genaue Justirung des Prismas I auf eine bestimmte Spectrallinie im Spectralapparate II erschweren würde.

Die Anwendung der Cylinderlinse II, infolge deren ein stark convergentes Lichtbündel das zweite Nicol durchsetzt, bedingt in erster Linie die hohe Schärfe der Einstellung bei der Beobachtung, und sie bedingt andererseits in dem Falle eine geringe Erhöhung der Fehlerquellen, dass die Mittelaxe des Bündels aus ihrer axialen Lage zum Polarisationsapparat verschoben wird.

Während ohne die Cylinderlinse II der schwarze Streifen die helle senkrechte Linie im dunklen Gesichtsfeld langsam schräg durchwandert oder in den dunkleren Farben ganz verdeckt, wird mit Anwendung der Cylinderlinse eine völlige Verdunkelung des Gesichtsfeldes vermieden, und die Wanderung des schwarzen Streifens im horizontalen Lichtband geht bei gleicher Drehung ungleich schneller vor sich. Die geringe Differenz in den Wellenlängen des dem Theilspectrum entsprechenden Lichtbündels erscheint also durch die entgegengesetzte starke Neigung der beiden Randstrahlen zur Mittelaxe gewissermaassen vervielfacht.

Bakhuyzen¹⁾ und Lippich²⁾ haben den Einfluss geneigter Strahlen zur Drehungsaxe des Nicols II unter Annahme sehr kleiner Neigungswinkel berechnet. Bakhuyzen erhält mit Zugrundelegung von Beobachtungen Wild's, bei einem Winkel zwischen Drehungsaxe und austretendem Strahl von 13,0 Minuten, eine Drehung der Polarisationsebene $= 0,034^\circ$. Im vorliegenden Falle beträgt der Winkel $6^\circ 50'$ zwischen Drehungsaxe und den stark gebrochenen Randstrahlen, wenn die ungebrochenen Randstrahlen mit der Apparatenaxe zusammenfallen, das ist annähernd der 30fache Betrag des obigen. Entsprechend würde also eine Drehung von ca. $1,0^\circ$ erhalten werden, während die directe Beobachtung bei Verschiebung der Cylinderlinse II um die Breite des Lichtbündels den Werth $0,88^\circ$ für Na_δ ergab und meine Berechnung, wie oben bemerkt, $0,87$ bis $1,00^\circ$ für Na_δ bis H_γ ergeben hatte.³⁾

Die hier angewandte Bestimmungsmethode unterscheidet sich nach dem Voraufgegangenen wesentlich von den bisher verfolgten Methoden; denn während bei den Polarimetern von Wild und von Lippich, deren Construction eingangs berührt wurde, zur Einstellung auf bestimmte Spectrallinien bei dem einen das Polariskop um das Ende des festen Spectralprismensystems, bei dem anderen der Collimator mit der Lichtquelle drehbar angeordnet ist, wird hier durch Verfolgung des Mittelweges eine unabhängigere Gestaltung der einzelnen Theile voneinander erzielt, mit allen Vortheilen einer stabilen Aufstellung, ohne bei der Construction an Raum und Gewicht gebunden zu sein. Die nöthige geringe Beweglichkeit des Polarisationsapparates, um ihn leichter zur Strahlenaxe orientiren zu können, ist leicht durch Auflagerung auf eine drehbare vom Prisma unabhängige Schiene zu erreichen.

Als einen Mangel in der Construction von Polarimetern bezeichnet Lippich das Einschalten von Glasprismen, Linsen etc. innerhalb des Bereiches der beiden Polarisatoren.

1) Bakhuyzen, Pogg. Ann. 145. p. 259. 1872.

2) Lippich, Wien. Ber. 85. p. 268. 1882.

3) Siehe vor. Seite.

Auch in dieser Beziehung ist hier nach einem anderen Gesichtspunkte verfahren worden, und zwar nach dem Grundsatz, vor allem die denkbar grösste Helligkeit des Beobachtungsbildes herbeizuführen und hierdurch dem Auge die leichte Einstellung auf minimale Rotationsdifferenzen zu ermöglichen, dagegen die mit der starken Convergenz des Lichtbündels verbundene Gefahr wachsender Fehlerquellen durch möglichste Herbeiführung eines unverrückbaren Strahlenweges zu beseitigen.

Inwieweit die Beseitigung dieser Fehlerquellen, und zwar mit einem immerhin in einfacher Weise zusammengestellten Apparat, in den nachfolgenden Versuchen bereits gelungen ist, geht aus den gewonnenen Resultaten hervor.

C. Die Versuchsergebnisse mit Rohrzuckerlösungen.

Der Rohrzucker wurde in bekannter Weise absolut rein und trocken dargestellt. Die ersten zwei Tabellen geben ein Bild der directen Beobachtungsergebnisse.

Die Prisma I-Stellungen sind dem benutzten Gradbogen entsprechend notirt, dessen ganze und Zehntelgrade in Wirklichkeit halbe und $\frac{1}{20}$ Grade bedeuten. Die Columnen mit Sternchen * entspricht den Beobachtungen ohne Cylinderlinse II, während alle übrigen Werthe mit Cylinderlinse II erhalten wurden. Für jedes Beobachtungsergebnis ist die Anzahl der Beobachtungen und die hierbei aufgetretenen Maximaldifferenzen der beiden äussersten Grenzwerte voneinander, eingetragen. Die Anzahl der Beobachtungen richtete sich zumeist nach dem Grade der Sicherheit und der Uebereinstimmung der Einzelablesungen. Der Werth $[\alpha]$ uncorr. bedeutet das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]$ bei Bestimmung des specifischen Gewichtes in Luft und auf 15° C. bezogen, dagegen der Ausdruck $[\alpha]$ corr. dasselbe bei Reduction des specifischen Gewichtes auf Luftleere und 4° C. Temperatur.

Es wurde mit den drei verdünntesten Lösungen 0,1 Proc., 0,2 Proc., 0,5 Proc. Zucker begonnen, darnach der Apparat auseinander genommen und neu aufgebaut, um durch nochmalige Beobachtung der 0,5procentigen Lösung einen Anhalt für die absolute Genauigkeit der ermittelten Werthe zu haben.

Tabelle I.

0,5 Proc. Zuckerlösung, 799,2 mm Rohrlänge.
1,008 g Zucker; 200,2 ccm = 200,54 g Lösung 1,0017 spec. Gew.
b. 15° C. 0,5026 Proc. Zucker.

$$[\alpha] \text{ uncorr.} = \frac{\varrho \cdot 10000}{402,4}, \quad [\alpha] \text{ corr.} = \frac{\varrho \cdot 10000}{481,86}.$$

Spectrallinien =		Haukreis	Na*	Na	H _a	Tl	H _β	Sr	H _γ	RbII
Prisma I-Stellung			13,52	13,52	11,50	15,98	19,45	22,35	27,45	34,50
Nullp.	Anz. Beob.	1	7	9	bestimmt	9	15	8	9	bestimmt
"	"	2	8	8		9	7	9	8	
"	Grösste Diff.	1	0,06	0,05		0,06	0,12	0,04	0,06	
"	"	2	0,04	0,04		0,08	0,04	0,10	0,10	
Mit Lös.	Anz. Beob.	1	7	7	nicht bestimmt	10	5	6	7	nicht bestimmt
"	"	2	7	9		7	8	7	8	
"	Grösste Diff.	1	0,06	0,05		0,04	0,00	0,06	0,06	
"	"	2	0,04	0,05		0,02	0,04	0,04	0,08	
Gefundene Drehung		1	2,71	2,70	—	3,36	4,12	4,65	5,28	—
"	"	2	2,70	2,72	—	3,38	4,13	4,64	5,26	—
Mittel von 1 u. 2 =			2,705	2,71	—	3,37	4,125	4,645	5,27	—
Dispersion			0,998	1,000	—	1,244	1,522	1,714	1,945	—
Spec. Dreh. Verm. (α) unc.			67,2	67,3	—	83,7	102,5	115,4	131,0	—

Tabelle II.

Neue Apparatenaufstellung.

0,5 Proc. Zuckerlösung; 799,2 mm Rohrlänge.

[α] uncorr. und [α] corr. wie in Tab. I.

Spectrallinien =		Haukreis	Na*	Na	Na	H _a	Tl	H _β	Sr	H _γ	RbII
Prisma I-Stellung			13,25	13,25	13,25	11,30	15,65	19,10	21,90	26,70	32,20
Nullp.	Anz. Beob.	1	4	4	4	4	6	7	6	9	4
"	"	2	3	8	4	4	6	6	6	9	3
"	Grösste Diff.	1	0,02	0,02	0,02	0,05	0,04	0,02	0,02	0,06	0,06
"	"	2	0,02	0,08	0,02	0,08	0,04	0,02	0,04	0,10	0,04
M. Lös.	Anz. Beob.	1	2	4	6	6	9	6	6	12	9
"	"	2	3	6	6	9	6	6	6	11	8
"	Grösste Diff.	1	0,00	0,04	0,02	0,08	0,06	0,02	0,02	0,09	0,40
"	"	2	0,00	0,04	0,04	0,07	0,04	0,02	0,02	0,08	0,40
Gefundene Drehung		1	2,72	2,71	2,70	2,13	3,33	4,14	4,65	5,29	5,60
"	"	2	2,70	2,70	2,72	2,10	3,35	4,14	4,64	5,29	5,64
Gefundene Drehung			2,71	2,705	2,71	2,115	3,34	4,14	4,645	5,29	5,62
Dispersion			1,000	0,998	1,000	0,781	1,232	1,544	1,714	1,952	2,074
Sp Dreh. Verm. (α) unc.			67,3	67,2	67,3	52,6	83,0	102,9	115,4	131,4	139,7

Tabelle III.

Beobachtete Drehung der Polarisationsebene durch wässrige Zuckerlösung bei 15° und 60° C.

Proc- gehalt	0,1°	0,2°	0,5°	1°	2°	5°	10°	20°	37°	50°	20° bei 60° C.
H _a	0,44	0,86	2,115	4,325	8,665	3,78	7,70	16,025	—	—	15,715
Na	0,56	1,105	2,708	5,435	10,835	4,76	9,69	20,16	39,67	57,03	19,795
Tl	0,685	1,365	3,355	6,71	13,34	5,88	11,89	24,845	—	70,25	24,325
H _β	0,845	1,695	4,13	8,28	16,455	7,20	14,66	30,575	—	86,56	29,99
Sr	0,975	1,895	4,645	9,34	18,51	8,115	16,52	34,44	—	97,49	33,865
H _γ	1,155	2,175	5,28	10,645	21,105	9,25	18,91	39,40	—	—	38,66
RbII	1,24	2,235	5,62	11,505	22,695	9,915	20,295	42,26	—	—	—

Rotationsdispersion, Na = 1,00 gesetzt.

H _a	0,786	0,778	0,781	0,796	0,800	0,794	0,795	0,795	—	—	0,794
Na	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Tl	1,223	1,235	1,239	1,235	1,231	1,235	1,227	1,232	—	1,232	1,229
H _β	1,510	1,534	1,525	1,524	1,519	1,513	1,513	1,517	—	1,517	1,515
Sr	1,741	1,715	1,715	1,719	1,708	1,705	1,705	1,708	—	1,709	1,711
H _γ	2,064	1,968	1,950	1,959	1,948	1,943	1,952	1,954	—	—	1,953
RbII	2,214	2,113	2,075	2,117	2,095	2,083	2,094	2,096	—	—	—

Concentrationsverhältnisse der angewandten Zuckerlösungen.

Procent- gehalt	0,1°	0,2°	0,5°	1°	2°	5°	10°	20°	37°	50°	20° bei 60° C.
Zucker gelöst g	0,208	0,408	1,008	2,032	4,048	10,210	4,168	8,677	10,700	24,688	9,677
in Vol. cem	200,0	200,0	200,2	200,0	200,0	200,0	40,00	40,00	25,00	40,00	40,00
Sp. Gew. bei 15° C.	1,0004	1,0009	1,0017	1,0039	1,0075	1,0196	1,0405	1,0837	1,16392	1,23332	1,063
% Zucker	0,1040	0,2038	0,5026	1,012	2,009	5,007	10,014	20,018	36,772	50,044	20,01
Rohrlänge	799,20	799,20	799,20	799,20	799,20	139,40	139,40	139,40	139,40	139,40	139,5
$\frac{\rho \cdot 10000}{(\alpha)_{unc.}}$	83,13	163,02	402,4	811,9	1617,6	711,64	1452,5	3024,1	5966,3	8603,6	2973

Tabelle IV.

Beobachtete Drehung der Pol.-Ebene und Rotationsdispersion für alkohol. Zuckerlösung bei 15° C.

Alkoholgehalt % Tr	90°	Dispers.	80°	Dispers.	85°	Dispers.	80°	Dispers.	Glyce- rin u. Wasser	Dispers.
Zuckergeh. %	0,5		1°		2°		5°		5°	
H	2,16	0,797	4,335	0,794	8,58	0,795	3,84	0,804	—	—
Na	2,71	1,000	5,46	1,000	10,795	1,000	4,775	1,000	4,75	1,000
Tl	3,31	1,221	—	—	13,29	1,231	—	—	5,855	1,233
H	4,125	1,522	8,29	1,518	16,38	1,518	7,22	1,512	7,155	1,506
Sr	4,62	1,705	—	—	18,46	1,710	8,145	1,706	8,07	1,700
H	5,28	1,948	10,63	1,947	21,08	1,953	9,29	1,946	9,225	1,942

Concentrationsverhältnisse der angewandten Zuckerlösungen bei 15° Cels.

Alkoholgeh. ‰	90‰	80‰	85‰	80‰	Glyc. u. Wass.
Zuckergehalt	0,5	1‰	2‰	5‰	5‰
Zucker gelöst g	1,008	2,032	4,048	2,042	2,042
in Volumen ccm	200	200,0	200,0	40,01	40,00
Sp. G. b. 15° C.	0,83733	0,86925	0,8594	0,8887	1,13415
Gew. ‰ Zucker	0,6020	1,169	2,355	5,743	4,501
Rohrlänge	799,2	799,2	799,2	139,40	139,40

Tabelle V.

Specifisches Drehungsvermögen des Rohrzuckers bei 15,0° Cels. und 60,0° Cels. auf Luftleere und Wasser von 4° Cels. bezogen.

Zucker-Lösung	0,1‰	0,2‰	0,5‰	1‰	2‰	5‰	10‰	20‰	37‰	50‰	20‰ b. 60°
H _a	53,0	52,83	52,75	53,34	53,64	53,19	53,08	53,06	—	—	52,91
Na	67,5	67,87	67,99	67,02	67,07	66,97	66,80	66,75	66,57	66,37	66,65
Tl	82,5	83,84	83,49	82,75	82,58	82,73	81,96	82,26	—	81,59	81,90
H _β	101,8	104,1	102,8	102,1	101,9	101,3	101,1	101,2	—	100,6	100,9
Sr	117,5	116,4	115,6	115,2	114,6	114,2	113,9	114,0	—	113,3	114,1
H _γ	139,1	133,6	131,4	131,3	130,6	130,2	130,4	130,5	—	—	130,2
Rb II	149,4	143,4	139,9	141,9	140,5	139,5	139,9	139,9	—	—	—

Desgleichen für alkoholische und wässrige Zuckerlösungen.

Alkoholgehalt ‰ Tr.	90‰	Was- ser	80‰	Was- ser	85‰	Was- ser	80‰	Was- ser	Glyc. u. Wasser
Zuckergehalt	0,5	0,5	1	1	2	2	5	5	5
H _a	53,69	52,75	53,46	53,34	53,11	53,64	54,04	53,19	5
Na	67,37	67,39	67,33	67,02	66,82	67,07	67,20	66,97	66,83
Tl	82,28	83,49	—	82,75	82,27	82,58	—	82,73	82,38
H _β	102,5	102,8	102,2	102,1	101,4	101,9	101,6	101,3	100,7
Sr	114,8	115,6	—	115,2	114,3	114,6	114,6	114,2	113,6
H _γ	131,2	131,4	131,1	131,3	130,5	130,6	130,7	130,2	129,9

Die Zunahme des specifischen Drehungsvermögens mit wachsender Verdünnung der Zuckerlösungen ist aus Tab. V ersichtlich, selbst noch für die rothe Wasserstofflinie, wenn man bei dieser von den drei verdünntesten Lösungen absieht.

Ob auch die Rotationsdispersion mit wachsender Verdünnung der Zuckerlösung steigt, kann aus Tab. III nicht mit Sicherheit geschlossen werden. Es liess sich aber erwarten, dass man durch Benutzung der Curven für die Dis-

persion, für jede der gewählten Concentrationen, unter Zugrundelegung der Boltzmann'schen Formel:

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4},$$

wesentlich fehlerfreiere Werthe der specifischen Drehungswinkel erhalten werde, deren Verhältniss zueinander die obige Frage entscheiden lässt, und deren Abweichung von den durch Beobachtung gefundenen Werthen zugleich Auskunft gibt, ob die Abhängigkeit des Drehungswinkels von der Wellenlänge durch obige Formel richtig wiedergegeben wird. Das Resultat dieser Rechnung ist in den nächsten zwei Tabellen VI und VII zusammengestellt.

Die Drehungswinkel wurden bei der Berechnung der Constanten A und B mit verschiedenem Gewicht, entsprechend dem Werthverhältniss:

$$\begin{array}{l} \text{für } H_{\alpha} \text{ Na Tl } H_{\beta} \text{ Sr } H_{\gamma} \text{ Rb II} \\ = 4 : 8 : 4 : 4 : 4 : 2 : 1 \end{array}$$

eingeführt und von dieser Regel wurde nur dann eine Ausnahme gemacht, wo die thatsächlich erhaltene Curve einen grösseren Fehler sichtlich erkennen liess.

Die in die Rechnung eingeführten Werthe für die Wellenlängen der sieben Spectrallinien sind mit Ausnahme der Rb-Linie dem Werke Landolt's¹⁾ entnommen und sind folgende:

	H_{α}	Na	Tl	H_{β}	Sr	H_{γ}	Rb II
λ in $\frac{1}{1\,000\,000}$ mm	656,7	589,3	535,0	486,2	460,7	434,3	420,0.

Die erhaltenen Constanten A und B sind für alle Zuckerlösungen nahezu constant und beispielsweise:

$$\begin{array}{l} \text{für die Zuckerlösung} \quad 0,5\% \quad 5\% \quad 20\% \\ A = \frac{2,187\,970}{10^5} \quad \frac{2,164\,247}{10^5} \quad \frac{2,157\,292}{10^5} \\ B = \frac{5,534\,924}{10^{13}} \quad \frac{5,476\,910}{10^{13}} \quad \frac{5,567\,573}{10^{13}}. \end{array}$$

Die kleinen Abweichungen erklären sich wesentlich aus den Beobachtungsfehlern. Die mittelst der Constanten erhaltenen Dispersionswerthe sind folgende:

1) Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. p. 120.

Tabelle VI.

Mittelst der Constanten *A* und *B* berechnete Rotationsdispersion für wässrige Zuckerlösung b. 15° C.

Zucker- lösung	0,2%	0,5%	1,0%	2%	5%	10%	20%	37%	50%
H ^a	0,793	0,7946	0,7933	0,7948	0,7953	0,7944	0,7944	—	0,7945
Na	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Tl	1,234	1,2309	1,2330	1,2305	1,2309	1,2312	1,2312	—	1,2310
H _β	1,523	1,5159	1,5215	1,5149	1,5159	1,5167	1,5167	—	1,5163
Sr	1,719	1,7069	1,7154	1,7055	1,7070	1,7082	1,7082	—	1,7075
H _γ	1,964	1,9463	1,9591	1,9442	1,9464	1,9483	1,9483	—	1,9472
Rb II	2,120	2,0982	2,1138	2,0956	2,0983	2,1006	2,1006	—	2,0992

Tabelle VII.

Mittelst der Constanten *A* und *B* berechnete Rotationsdispersion für Zucker in alkohol. Lösung, Glycerinwasser und heissem Wasser.

Alkoholgehalt % Tr.	90%	80%	85%	80%	Glycerin u. Wasser	Wasser
Zuckergehalt	0,5%	1%	2%	5%	5%	20% b. 60 C.
H _a	0,7946	0,7944	0,7940	0,7950	0,7951	0,7987
Na	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Tl	1,231	1,231	1,232	1,230	1,230	1,2318
H _β	1,516	1,517	1,518	1,514	1,513	1,5186
Sr	1,707	1,708	1,711	1,704	1,703	1,7112
H _γ	1,946	1,948	1,952	1,942	1,941	1,9528
Rb II	2,098	2,100	2,105	2,093	2,090	—

D. Schlussfolgerungen aus den Versuchsergebnissen.

I. Die Rotationsdispersion des Rohrzuckers.

Während die Tabelle III noch keinen sicheren Schluss gestattete über das Verhältniss der Dispersion zur Concentration der Zuckerlösungen, lassen die in Tab. VI und VII mit Hülfe der Boltzmann'schen Formel berechneten Werthe für die Dispersion keinen Zweifel darüber, dass *die Dispersion für alle Concentrationen eine constante Grösse ist*, und zwar berechnet sich das durchschnittliche Verhältniss für die sieben gewählten Spectrallinien wie folgt:

Spectrallinien: H_a Na Tl H_β Sr H_γ Rb II
 Dispersion: 0,794 | 1,000 | 1,2310 | 1,5161 | 1,7072 | 1,9468 | 2,0987

Aus gewissen Einseitigkeiten der Differenzen zwischen den mit der Boltzmann'schen Formel berechneten und den

beobachteten Drehungswinkeln bei H_γ und $Rb_\gamma II$ hinsichtlich ihres Vorzeichens schien mir die Unrichtigkeit der angenommenen Wellenlängen für diese Spectrallinien hervorzugehen, wonach ich durch Ausziehen von γ aus der Boltzmann'schen Gleichung aus den gemäss dem normalen Verlauf der Curve sich ergebenden Drehungswinkeln die richtigeren Wellenlängen berechnete, und hieraus die endgültigen Werthe der Dispersion des Rohrzuckers wie folgt ermittelte:

Tabelle VIII.

Constanten der Rotationsdispersion des Rohrzuckers.

Spectralinien	$H_\alpha = C$	$Na = D$	Tl	$H_\beta = E$	Sr	$H_\gamma = F$	$Rb_\gamma II$
λ in $\frac{1}{1000000}$ mm ¹⁾	656,7	589,3	535,0	486,2	460,7	434,1	420,4
Dispersion	0,7947	1,000	1,2310	1,5161	1,7072	1,9488	2,094

Die Genauigkeit dieser Werthe für die Dispersion ist grösser, als jene der Drehungswinkel für die verschiedenen Concentrationen zu einander, weil eine absolut gleichmässige axiale Auflagerung des Beobachtungsrohres mit dem benutzten Apparat nicht zu ermöglichen war, während innerhalb einer Versuchsreihe und Concentration das Beobachtungsrohr unberührt liegen blieb.

Mittelst der Broch'schen Methode fanden Arndtsen²⁾ und Stefan³⁾ beispielsweise:

für die C-Linie 0,796 bis 0,797¹⁾ und 0,793 bis 0,795²⁾,
 „ „ F-Linie 1,519 „ 1,510 „ 1,519 „ 1,531

Werthe, welche unter sich und gegen die obigen bis in die zweite Decimale differiren.

1) Die in dem Index of Spectra von Watts, enthaltenen Wellenlängen waren mir bei dieser Ausarbeitung nicht bekannt, und es ist mir bei meiner fachlichen Thätigkeit nicht möglich, die gesammten Resultate entsprechend umzurechnen. Zur Beurtheilung der Abweichungen mögen die Rowland'schen Zahlen hier Platz finden:

Spectralinien	C	D	Tl	E	Sr	F	$Rb_\gamma II$
λ in $\frac{1}{1000000}$ mm	656,21	589,20	534,96	486,07	460,76	434,01	420,20.

2) Arndtsen, Ann. de chim. et de phys. 54. p. 403. 1858.

3) Stefan, Sitzungsber. der Wien. Acad. 51. II. p. 486. 1865.

II. Specifisches Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkoholischer Lösung.

Nach Tabelle V—VII ist ein Unterschied des specifischen Drehungsvermögens und der Dispersion für alkoholische und für wässrige Lösung nicht vorhanden.

Das gleiche Resultat erhielt ich einer späteren Arbeit¹⁾ mit verschieden concentrirten und mit Alkohol versetzten Zuckerlösungen für die einfache Polarisation. Die Untersuchungen erstreckten sich auf 45 Lösungen von 5 bis 40 Proc. Zuckergehalt und auf Alkoholgehalte von 9 bis 90 Proc. Tralles. In sämmtlichen Fällen erhielt ich für wässrige und alkoholische Lösung genau die gleiche Polarisation.

Aus dem sich gleich bleibenden Drehungsvermögen in Wasser, Alkohol und Glycerinwasser, letzteres im Mengenverhältniss 1 : 1, geht hervor, dass das specifische Drehungsvermögen einer gelösten activen Substanz in keinem Zusammenhang steht mit dem Brechungsexponenten des inactiven Lösungsmittels.

III. Specifisches Drehungsvermögen und Rotationsdispersion des Rohrzuckers bei verschiedenen Temperaturen.

Die Beobachtung Tuchs Schmid's²⁾ über die Constanz des specifischen Drehungsvermögens der Zuckerlösungen bei verschiedener Temperatur wird durch vorliegende Arbeit bestätigt mit der Ergänzung der Gültigkeit für alle Farben des Spectrums. Somit ist auch die Dispersion von der Temperatur unabhängig.

IV. Das wahre specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers für beliebige Concentrationen.

Um für eine Farbe, und zwar für Na-Gelb, die specifischen Drehungswinkel möglichst genau zu bestimmen, sind die Beobachtungsergebnisse der verschiedenen Forscher in Curven wiedergegeben (s. Taf. II).

Die eingezeichnete Curve nach Tollens entspricht den Resultaten seiner Abhandlung vom Jahre 1877.³⁾ Dieser und der Curve von Schmitz, welche beide sich nahezu decken,

1) Scheibler's Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 1879. p. 130.

2) Tuchs Schmid, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 10. p. 1403. 1877.

3) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10. p. 1403. 1877.

läuft die von mir erhaltene Curve in $0,27^\circ$ Höhe über jenen *fast genau parallel*.

Unter Rücksichtnahme auf die Curven von Schmitz und Tollens wurde die Ausgleichscurve construiert, welche sonach die möglichst richtigen specifischen Drehungswinkel für alle Concentrationen direct ablesen lässt. Die Curve würde ohne Reduction des specifischen Gewichtes auf den luftleeren Raum und bezogen auf 15° C. um $0,09^\circ$ durchgehend tiefer liegen. Die durchschnittliche Differenz von $0,27^\circ$ mit den Curven von Tollens und Schmitz mag seinen Grund in der Verschiedenartigkeit der Bestimmungsmethoden haben.

Die der Ausgleichscurve entsprechenden Werthe von $[\alpha]_D$ für eine Reihe von Concentrationen sind folgende:

Tabelle IX.

Die wahren specifischen Drehungswinkel des Rohrzuckers bei 15° C. für 0,2 bis 70%, Lösungen, bezogen auf Luftleere und 4° C.

Zucker in Lösg. Gew. %	0,20	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00	7,50	10,0	15,0	20,0
$[\alpha]_{D, 15} = \text{Grade}$	67,87	67,40	67,22	67,10	67,03	66,93	66,86	66,82	66,78	66,74

Zucker in Lösg. Gew. %	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0	70,0
$[\alpha]_{D, 15} = \text{Grade}$	66,69	66,64	66,59	66,53	66,45	66,34	66,21	66,07	65,92	65,76

Von dieser Tabelle ausgehend, wurden für die benutzten Concentrationen und nach den Dispersionsconstanten der Tabelle VIII die wahren specifischen Drehungswinkel auch der übrigen sechs Spectrallinien wie folgt erhalten:

Tabelle X.

Die wahren specifischen Drehungswinkel für die sieben benutzten Spectrallinien bei 15° C., bezogen auf Luftleere und 4° C.

Concentration	0,2%	0,5%	1%	2%	5%	10%	20%	37%	50%	b. 60° C. 20%
H _a	53,94	53,56	53,42	53,32	53,19	53,12	53,04	52,90	52,72	53,04
Na	67,87	67,40	67,22	67,10	66,93	66,82	66,74	66,57	66,34	66,74
Tl	83,55	82,97	82,75	82,60	82,39	82,26	82,16	81,95	81,66	82,16
H ₂	102,90	102,19	101,91	101,73	101,47	101,31	101,08	100,93	100,58	101,18
Sr	115,87	115,07	114,76	114,55	114,26	114,08	113,94	113,65	113,26	113,94
H ₂	132,27	131,35	131,00	130,76	130,43	130,22	130,06	129,73	129,28	130,06
Rbv II	142,12	141,14	140,76	140,51	140,15	139,92	139,75	139,40	138,92	139,75

Die als Differenz zwischen diesen Werthen und denjenigen der Beobachtung sich ergebenden Fehlergrößen halten sich für alle Farben und Concentrationen in plus und minus annähernd die Waage und betragen im Durchschnitt, auf beobachtete Drehungsgrade reducirt, $\pm 0,023^\circ$; als höchste Abweichung dagegen $0,092^\circ$ für die 1 Proc.-Lösung im Rb-Violett.

V. Formeln zur Berechnung der specifischen Drehungswinkel $(\alpha)_D$ des Rohrzuckers für beliebige Concentrationen.

Die Berechnung der specifischen Drehungswinkel $[\alpha]_D$ für beliebige Concentrationen und des Rotationsdispersionsverhältnisses für beliebige Wellenlängen kann nach folgenden Formeln stattfinden, welche auf Grund der Werthe der Ausgleichscurve und der Werthe von λ aus Tabelle VIII, sowie von $[\alpha]$ für die 20 Proc. Zuckerlösung aus Tab. X erhalten wurden.

Bilden die Gewichtsprocente Zucker die Coordinaten x und die Drehungswinkel $[\alpha]_D$ die Abscissen, so ist das Curvenstück:

zwischen 40—70 Proc. Z. eine Parabel, worin

$$y = a + bx + cx^2,$$

$$a = 66,7493, \quad b = 0,006\,475, \quad c = -0,000\,295\,24,$$

zwischen 15—40 Proc. Z. eine gerade Linie, worin

$$y = a + bx,$$

$$a = 66,94, \quad b = -0,01,$$

zwischen 0,5—15 Proc. Z. eine Hyperbel, worin

$$y = a + \frac{bx}{c + x},$$

$$a = 67,5575, \quad b = -0,87539, \quad c = 1,8967.$$

VI. Berechnung des Rotationsdispersionsverhältnisses für beliebige Wellenlängen.

Die Constanten der Boltzmann'schen Gleichung, gültig für 20 Proc. Zuckerlösung, sind folgende:

$$A = \frac{2,160\,357}{10^5} \text{ oder } \log. A = 0,334\,525\,5 - 5,$$

$$B = \frac{5,472\,762}{10^{13}} \text{ oder } \log. B = 0,738\,206\,5 - 13.$$

Mit Hülfe dieser Constanten und der obigen Formeln lässt sich für irgend eine beliebige Wellenlänge und eine beliebige Concentration der Zuckerlösung der zugehörige Drehungswinkel bestimmen.

E. Resultate mit Rechts-Weinsäure.

Dieselbe wurde rein dargestellt durch viermaliges Umkrystallisiren, wobei von der gelösten Menge jedesmal etwa die Hälfte zur Krystallisation gebracht und wieder verwendet wurde. Wie die optische Untersuchung ergab, war die dritte und vierte Krystallisation absolut gleich stark drehend.

Auf das Einhalten genau constanter Temperaturen in dem Kühl- oder Wärmbad des Beobachtungsrohres während eines jeden Versuches wurde ganz besondere Sorgfalt verwendet. Bei den hohen Temperaturen von 60 und 75° C. zeigten die beiden Thermometer am Ein- und Ausfluss des Wärmewassers constant eine Differenz von 0,3 bis 0,4° C., das mittlere Thermometer in der activen Flüssigkeit dagegen genau die mittlere Temperatur.

Schon zwischen 14,8 und 15,3° C., also bei 0,5° Temperaturdifferenz tritt eine Verschiedenheit der specifischen Drehungswinkel für 31 Proc.-Lösung im Na-Gelb auf um 0,11°, bei einer 50 Proc.-Lösung beträgt der Unterschied der Drehung zwischen 20 und 25° C. bereits $7,25 - 6,57 = 0,68^\circ$ für $[\alpha]_D$.

In den Arbeiten von Arndtsen,¹⁾ Landolt,²⁾ Krecke³⁾ über die Weinsäure ist dieser hohen Empfindlichkeit des Drehungsvermögens derselben gegen geringe Temperaturunterschiede wohl nicht genügend Rechnung getragen worden, infolge dessen hohe Differenzen der Einzelablesungen zu Tage treten, welche nur durch die grosse Zahl der Beobachtungen einigermaassen ausgeglichen werden konnten.

Die folgende Untersuchung musste sich leider, infolge Ermüdung der Augen von der vorhergegangenen Ausmittlung der benutzten neuen Methode, auf wenige Lösungen

1) Arndtsen, Ann. de chim. et de phys. (3) 54. p. 403. 1858.

2) Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873. p. 1073.

3) Krecke, Arch. neerland. Harlem 7. p. 97—116. 1872; Fortschr. d. Phys. Ber. d. Berl. phys. Ges. 1873. p. 481.

beschränken. Da, wo höhere Temperaturen angewandt wurden, bewährte sich zum Einhalten bestimmter constanter Temperaturen bis auf Zehntelgrade die Methode der continuirlichen Circulation eines in einem tiefer stehenden Kessel erwärmten Wasserkreisstromes ganz vorzüglich.

Die benutzten Thermometer sind zuvor mit einem mittelst Luftthermometer geprüften Normalthermometer verglichen worden.

Die nächsten drei Tabellen zeigen in der früheren Weise die Beobachtungsergebnisse. Die grössten Differenzen waren hier meist erheblicher, als bei den Zuckerlösungen, besonders infolge der grossen Empfindlichkeit gegen die geringsten Temperaturschwankungen und hierdurch verminderter Klarheit des Einstellungsbildes; sie betrugen für die Na-Linie 0,02—0,04°, und in einem Einzelfalle 0,100°. Das Gesamtergebniss ist in den auf Taf. II eingezeichneten Curven veranschaulicht, für welche als Abscissen die Werthe von $1/\lambda^2$ und als Ordinaten die specifischen Drehungen aufgetragen sind.

Tabelle I.

Concentrationsverhältnisse der Weinsäurelösungen.

Wein- säurelös.	Temp. °C.	Weinsäure gelöst g	i. Volum ccm b. 15°C.	Spec. Gew. d. Lös.	Gewichtsproc. Weinsäure	$\rho \cdot 10000$ (α) corr.
31 %	15,0	9,000	25,00	1,15756	31,100	5011,9
	75,0	9,000	25,00	1,1204	31,100	4864,6
50 %	15,0	26,000	40,00	1,2766	50,915	9048,5
	20,0	26,000	40,00	1,2736	50,915	9019,7
	60,0	26,000	40,00	1,2426	50,9155	8815,5

Tabelle II.

Beobachtete Drehungsgrade der Polarisationssebene durch Weinsäurelösungen.

Rohrlänge = 139,4 mm bei Temperatur = 15° C.

Wein- säurelös.	Temp. °C.	H α	Na	Tl	H β	Sr	H γ	Rbv. II
31 %	15,0	3,31	4,93	5,34	5,41	5,04	4,30	3,59
50	15,0	5,393	5,993	5,993	5,06	2,815	1,52	—
50	20,0	—	6,54	—	—	—	—	—
50	60,0	—	10,14	11,42	12,46	12,415	10,975	—
31	75,5	—	7,48	—	—	—	—	—
31	74,5	—	—	—	9,50	—	—	—

Tabelle III.

Specifisches Drehungsvermögen der Rechts-Weinsäure, auf Luftleere und Wasser von 4° C. bezogen.

Wein- säurelös.	Temp. °C.	Hr.	Na	Tl	Hbl.	Sr	Hv.	Rb.
31 %	15,0	6,60°	9,837°	10,65°	10,79°	10,06°	8,58°	7,16°
50	15,0	5,96	6,57	6,62	5,59	3,111	1,679	—
50	20,0	—	7,25	—	—	—	—	—
50	60,0	—	11,50	12,95	14,13	14,08	12,44	—
31	75 u. 74,5*	—	15,38	—	19,53*	—	—	—
31	$[\alpha]_{15^\circ} : [\alpha]_{75^\circ}$							
	= 1 :	—	1,56	—	1,81	—	—	—
50	$[\alpha]_{15^\circ} : [\alpha]_{60^\circ}$							
	= 1 :	—	1,753	1,959	2,532	4,527	7,405	—

Aus dem Verlauf der Curven (Taf. II) ersieht man sofort, wie mit wachsender Concentration von 31 zu 51 Proc. sich das specifische Drehungsvermögen verringert, am wenigsten für die rothen Strahlen. Dass diese Abnahme nicht von der Concentration, d. h. dem Abstände der wirksamen Molecüle, sondern von dem Wassergehalte der Lösung herührt, hat Arndtsen durch Vergleich mit alkoholischen Lösungen nachgewiesen. Dagegen wächst das Drehungsvermögen mit Erhöhung der Temperatur ganz ausserordentlich, und besonders nach dem violetten Theile des Spectrums hin, sowie um so stärker, je concentrirter die Lösung, und je kleiner das specifische Drehungsvermögen für eine Spectralfarbe ist.

Dieses Wachsthum ist noch leichter erkennbar durch die Curve, welche das Verhältniss der Drehungswinkel von $[\alpha]_{\frac{15^\circ}{50\%}} : [\alpha]_{\frac{60^\circ}{50\%}}$ darstellt. Die bezüglichen Verhältnisszahlen, sowie diejenigen zwischen $[\alpha]_{\frac{15^\circ}{31\%}} : [\alpha]_{\frac{75^\circ}{31\%}}$ sind der Tabelle III angefügt.

Zum Schluss gestatte ich mir, den Herren Geheimrath Prof. Dr. G. Wiedemann und Prof. Dr. E. Wiedemann den herzlichsten Dank für die gütigst gewährte Unterstützung auszusprechen.

VII. *Selbstschatten einer Flamme;* *von E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Cl. der k. bayer. Acad. d. Wiss.
Bd. 20. H. 1 vom 1. Febr. 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Stellt man der Schmalseite der Flamme eines Flachbrenners ein weisses Papierblatt gegenüber, so gewahrt man auf der erleuchteten Papierfläche einen schmalen dunkleren Schatten der Flamme, sowohl wenn man das Papier von der Vorderseite im diffus reflectirten als von der Hinterseite im durchscheinenden Lichte betrachtet. Besonders deutlich zeigen sich die Schatten der beiden Schmalseiten auf der Aussenfläche der Milchglaskugeln, mit welchen man solche Flammen häufig umgibt, und lassen, ohne dass man die Flamme selbst sieht, deren Orientirung innerhalb der Kugel sofort erkennen.

Diese Schatten erscheinen auf den ersten Blick befremdend, da man ja weiss, dass die Flamme auf ihrer Schmalseite eine grössere Leuchtkraft besitzt, d. h. durch die Flächeneinheit mehr Licht ausstrahlt, als auf ihrer Breitseite, und zudem mit ihrer schmalen Fläche der Milchglaskugel näher steht, als mit der breiten. Besitzt das Milchglas einen gewissen Grad von Durchsichtigkeit, so sieht man infolge ihrer grösseren Leuchtkraft die schmale Seite der Flamme mit röthlichem Lichte inmitten des Schattens durchscheinen, während von der Breitseite her die Flamme unsichtbar bleibt.

Die hiermit gemachte Wahrnehmung, dass die flache Flamme mit ihrer stärker leuchtenden, aber an Flächeninhalt kleineren Schmalseite auf einer dargebotenen Fläche eine geringere Erleuchtung hervorbringt, als mit ihrer schwächer leuchtenden, aber grösseren Breitseite, erklärt sich leicht aus den Principien der Photometrie, wie ich dieselben bei einer früheren Gelegenheit dargelegt habe.¹⁾

Bezeichnet nämlich C eine Constante, K das Absorp-

1) Lommel, Wied. Ann. 10. p. 455. 1880.

tionsvermögen eines leuchtenden Gases oder überhaupt eines durchsichtigen selbstleuchtenden Körpers, und R die Dicke der von parallelen Ebenen begrenzten strahlenden Schicht, so ist:

$$L = d\varphi \cdot C \cdot \cos \varepsilon \left(1 - e^{-K \frac{R}{\cos \varepsilon}} \right)$$

die von dem Elemente $d\varphi$ der Oberfläche unter dem Emanationswinkel ε ausstrahlende Lichtmenge.

Was hier „Absorption“ genannt wird, umfasst nicht bloß die eigentliche Absorption des durchsichtigen Körpers (Gases), sondern auch die Schwächung, welche das Licht durch die Gegenwart fester Körpertheilchen (in der Flamme schwebender Russtheilchen) erfährt, welche nach demselben Gesetze stattfindet, wie die eigentliche Absorption. Bezeichnet in diesem Sinne k das Absorptionsvermögen der festen Substanz, k' dasjenige des Gases selbst, und füllt jene den Bruchtheil α , diese also den Bruchtheil $1 - \alpha$ der Volumeneinheit aus, so ist:

$$K = \alpha k + (1 - \alpha) k',$$

wofür wir aber der Kürze wegen die Bezeichnung K beibehalten.

Der obige Ausdruck für L zeigt zunächst, dass die von einem Oberflächenelement ($d\varphi$) ausstrahlende Lichtmenge wächst mit der Dicke der leuchtenden Schicht, und daher für die Schmalseite der Flamme grösser sein muss als für die breite Seite.

Wir nehmen nun an, die Flamme habe die Gestalt eines Parallelepipeds von der Höhe a , Breite b und Dicke c , wo c kleiner als b ist, und berechnen die Lichtmengen, welche die breitere Seitenfläche ab und die schmale Seitenfläche ac einem Flächenelement df senkrecht zustrahlen, das von der Flamme so weit entfernt sei, dass die vorkommenden Emanationswinkel hinreichend klein sind, um 1 statt $\cos \varepsilon$ setzen zu können. Diese Lichtmengen sind, da im ersten Falle c , im zweiten b die Tiefe der strahlenden Schicht ist, beziehungsweise:

$$df \cdot C \cdot ab (1 - e^{-Kc}) \quad \text{und} \quad df \cdot C \cdot ac (1 - e^{-Kb}).$$

Die Erleuchtungen von der Breitseite und von der Schmalseite aus verhalten sich daher zueinander:

$$\text{wie } \frac{1 - e^{-Kc}}{Kc} \quad \text{zu} \quad \frac{1 - e^{-Kb}}{Kb}.$$

Da nun die Function:

$$\frac{1 - e^{-x}}{x}$$

mit wachsendem x fortwährend abnimmt, so erkennt man, da $b > c$ ist, dass die von der schmalen Seite der Flamme dem Flächentheilchen df gespendete Beleuchtung geringer ist als die von der breiten Seite, und folglich nach der ersteren Richtung eine Beschattung sich zeigen muss, wie sie in den mitgetheilten Beobachtungen in der That wahrgenommen wird.

Nimmt man, wie gewöhnlich geschieht, das Absorptionsvermögen K der Flamme so klein an, dass die zweite und die höheren Potenzen von $KR/\cos s$ in der Entwicklung von:

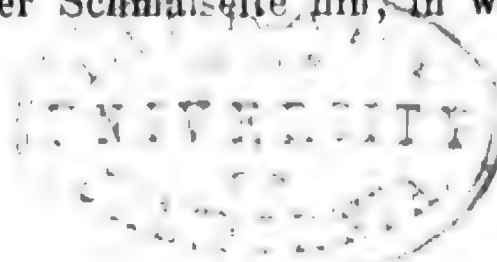
$$1 - e^{-K \frac{R}{\cos s}}$$

vernachlässigt werden können, so ergibt sich die von einem Element $d\varphi$ der Oberfläche der Flamme ausstrahlende Lichtmenge:

$$L = d\varphi \cdot CKR$$

unabhängig vom Emanationswinkel und der Dicke der Schicht proportional. Unter dieser Voraussetzung wird das obige Verhältniss 1:1, d. h. die von der breiten und der schmalen Seite der Flamme hervorgebrachten Erleuchtungen müssten einander gleich sein, indem bei letzterer der geringere Flächeninhalt durch die höhere Leuchtkraft gerade ausgeglichen würde. Das Vorhandensein des Schattens, oder die geringere Erleuchtung von der Schmalseite her beweist, dass für wirkliche Flammen jene Annäherung nicht genügt, sondern der vollständige Ausdruck für L beibehalten oder doch die Reihenentwicklung mindestens bis zur zweiten Potenz des Absorptionsvermögens geführt werden muss. Auch ergibt sich aus den gemachten Wahrnehmungen, dass es bei photometrischer Bestimmung des Beleuchtungswerthes durchaus nicht gleichgültig ist, ob man die Breitseite oder die Schmalseite der Flamme wirken lässt.

Es sind offenbar die in der Flamme schwebenden glühenden Russtheilchen, welche das eigene Licht der Flamme am Durchgange hindern, und nach der Schmalseite hin, in wel-



gefärbt, wie das Licht, welches durch eine dünne Russschicht oder durch eine Rauchwolke gegangen ist. Der vorhin erwähnte dunkle Raum dagegen, in dessen Axe die Zunge schwebt, zeigt diese bräunliche Färbung nicht, sondern erscheint im Contraste damit eher etwas bläulich, woraus ersichtlich ist, dass er nicht durch Einwirkung von Russ-theilchen auf das durchgehende Licht entsteht, und demnach nicht als Schatten der leuchtenden Theile der Flamme anzusehen ist. Er entsteht vielmehr durch Lichtbrechung in dem heissen aufsteigenden Strom der Verbrennungsgase, welcher die Flamme umgibt. Dieser wirkt nämlich wie eine mit schwächer brechender Substanz erfüllte Convexlinse, also wie eine Zerstreuungslinse. Indem hierdurch die Strahlen nach aussen gelenkt werden und sich dort den an der Flamme vorbeigehenden directen Strahlen hinzufügen, entsteht der helle Saum, und innen der dunkle Raum, in dessen Mitte der eigentliche Flammenschatten, die dunkle, bräunliche Zunge, erscheint. Durch jede concave Glaslinse, welche man vor einem weissen Schirme in die Sonnenstrahlen hält, kann man diese Erscheinung, einen hell umsäumten dunklen Raum, leicht nachahmen. Zu dem hellen Saume des Flammenschattens tragen übrigens vielleicht auch Strahlen bei, welche, an dem Umfang des heissen Luftstromes vorbeistreichend, totale Reflexion erleiden.

Beleuchtet man mit intermittirendem Licht, indem man den Brennpunkt auf die Löcherreihe am Rande einer rotirenden Scheibe fallen lässt, so sieht man ausserhalb des hellen Saumes in der umgebenden Luft zierliche Wellen emporsteigen, welche über der Spitze der Flamme, von beiden Seiten sich begegnend, durcheinander wirbeln. Das Innere des Schattenbildes dagegen erscheint ruhig und frei von Wellenbewegung.

VIII. *Ueber die Interferenz der Schallwellen von grosser Excursion;*

von E. Mach und L. Mach.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien. Math.-naturw. Classe; Bd. 98. Abth. IIa p. 1333—36 vom 7. Nov. 1889; mitgetheilt von den Herren Verfassern.)

(Hierzu Taf. III Flg. 1—6.)

Wie einer von uns in einer Reihe von Arbeiten¹⁾ nachgewiesen hat, befolgen kräftige Funkenwellen nicht mehr die einfachen Gesetze, welche für Schallwellen von unendlich kleiner Excursion gelten. Mit der Grösse der Excursion wächst vielmehr die Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Dies hat z. B. zur Folge, dass die Deformationen in dem Ueberdeckungsraume zweier Wellen rascher fortschreiten, als jene, welche jeder einzelnen Welle angehören, wodurch der Anschein entsteht, als ob die beiden interferirenden Wellen eine neue selbstständige, eine „secundäre“ Welle erzeugen würden. Aehnliche Abweichungen von den erwähnten einfachen Gesetzen hat schon die Helmholtz'sche Theorie der Combinationstöne angenommen, die eben angeführten Arbeiten haben aber wohl zum erstenmal derartige Abweichungen sichtbar dargestellt.

Das Vorseilen der secundären Welle, wie wir kurz sagen wollen, durch welches unter Umständen eine Spaltung des Interferenzstreifens der primären Wellen in zwei entsteht, lässt sich zunächst sehr deutlich mit Hülfe der Antolik'schen Russfiguren darstellen. Es ist aber auch gelungen, nach der Toepler'schen Schlierenmethode dieselbe Thatsache zu beobachten.

Da nun damals die Photographie noch kein Mittel bot, die betreffenden Bilder ausreichend zu fixiren, die flüchtige subjective Beobachtung aber nicht verlässlich genug erscheinen möchte, glaubten wir diesen Mangel beseitigen zu müssen, indem dies heute keiner besonderen Schwierigkeit mehr unterliegt.

1) E. Mach, Wien. Ber. 77. Abth. II. p. 119. 1878. Mach u. Gruss, Wien. Ber. 78. Abth. II. p. 467. 1879.

Wir gingen bei der Herstellung und Fixirung unserer Bilder ganz ähnlich vor, wie bei den Projectilversuchen.¹⁾ Nur die Regulirung der Momentbeleuchtung und die Art der Erregung der interferirenden Wellen bedarf einer näheren Auseinandersetzung. Die Beleuchtungs-
vorrichtung besteht aus vier Flaschenbatterien $ABCD$, deren innere Belegungen sämmtlich leitend verbunden sind, und zwar ABC durch Drähte, C und D durch eine Wasserröhre w . Wird A (gewöhnliche Capacität ungefähr 14000 cm) entladen, so entladet sich ohne merkliche Zwischenzeit B (Capacität 3500 cm) in A durch den Verbindungsbogen der äusseren Belegungen und liefert den Wellenfunkten I. Ferner trifft eine Entladung von C (Capacität 14000 cm) durch den Verbindungsbogen der äusseren Belegungen von 4800 m Kupferdraht nach A ein. Nach einer Halboscillation dieser Entladung entladet sich D (Capacität höchstens 500 cm) durch den Verbindungsbogen der inneren Belegungen und liefert den Beleuchtungsfunkten II, welcher die Welle in einer Entwicklung von ungefähr 2 cm Radius antrifft. Die äusseren Belegungen von C und D sind durch einen kurzen Draht verbunden. Ausnahmsweise wenden wir statt D auch eine grosse Batterie (Capacität 35000 cm)

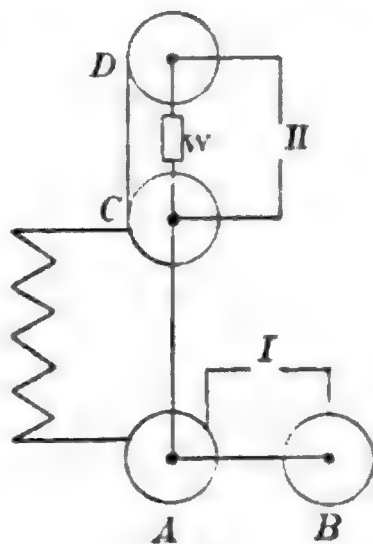


Fig. 2.

1) Es ist nur zu bemerken, dass wir als Kopf des Schlierenapparates wiederholt einen sphärischen Glassilberspiegel von K. Fritsch in Wien anwendeten. Zur Vermeidung von Doppelbildern der Schlieren wurde hierbei die Anordnung der Fig. 1 getroffen. In derselben ist SS der Spiegel, C dessen Krümmungsmittelpunkt, A der Kopf des photographischen Apparates, B der Beleuchtungsfunkten, welchen letzteren man selbstverständlich noch durch Beleuchtungslinsen mehr ausnützen kann. Das auf Schlieren zu untersuchende Object wird nach MN gebracht.

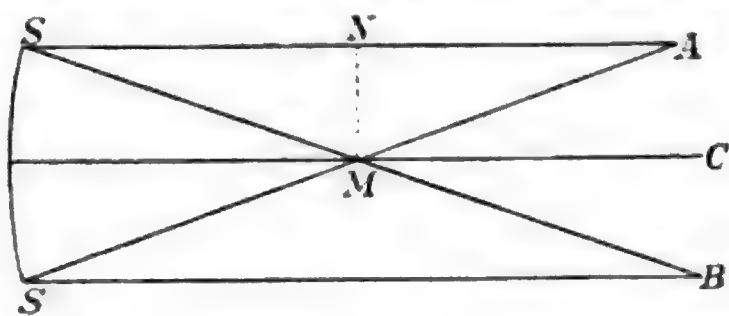


Fig. 1.

an, wobei eigenthümliche Erscheinungen auftreten, welche noch zur Sprache kommen.

Um zwei möglichst gleiche, fast cylindrische Wellen zu erzielen, deren Axe parallel man hindurchsehen kann, wobei sich die fraglichen Erscheinungen am einfachsten und reinsten darstellen, bedienen wir uns folgender kleiner Vorrichtung, welche in Fig. 3 im Durchschnitt dargestellt ist. Ein Halbcylinder *H* aus Hartgummi 8,5 mm im Durchmes-

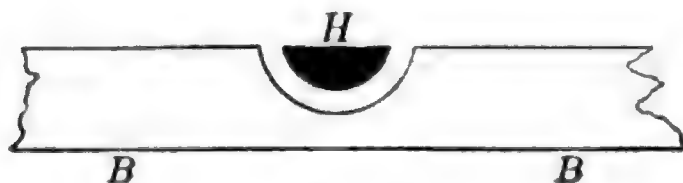


Fig. 3.

ser, 59 mm lang, ist con-
axial in einem halbcy-
lindrischen Ausschnitt
eines Buchsbaum Brett-
chens *B* angebracht.

Der Durchmesser dieses

Ausschnittes beträgt 10,5 mm, die Länge 59 mm. In der Symmetrieebene der ganzen Vorrichtung längs der Seite des Hartgummicylinders überspringt längs einer Reihe von Metallstiftchen der Funke I. Aus den beiden Spalten zwischen Cylinder und Brettchen kommen dann gleiche Wellen hervor, welchen die durch den Funken erhitzte Luft noch Wirbel nachtreibt. Die Ergebnisse der älteren Ocularinspection erweisen sich durch die neuen Versuche im ganzen als richtig. Namentlich stellt sich Fig. 10, 1 der Arbeit von Mach und Gruss als gut heraus¹⁾, während Fig. 10, 2 nicht ganz richtig ist. Es versteht sich übrigens, dass die Ergebnisse der photographischen Fixirung viel mehr Einzelheiten bieten, als man bei directer Beobachtung festzuhalten vermöchte.

Schon bei den älteren Versuchen bemerkte Mach²⁾, wenn die Beleuchtungsflasche (*D*) durch eine grosse Batterie ersetzt und eine sehr starke Blendung vor dem Objectiv des Beobachtungsrohres angewendet wurde, eigenthümliche fühlhörnerartige Gebilde an den interferirenden Wellen, welche Gebilde den Interferenzstreifen entsprachen. Die Interferenzstreifen schienen jedoch weiter zu reichen, als die Wellen. Die Erscheinung wurde damals richtig durch die grosse Dauer des Beleuchtungsfunkens erklärt.

1) Mach u. Gruss, l. c.

2) Mach, l. c.

Werden unter den angegebenen Umständen die Bilder photographisch fixirt, so zeigen sich auch die „Fühlhörner“ wieder ausserdem aber noch reiche Einzelheiten, die man bei directer Beobachtung nicht aufzufassen vermag. Bei starker Blendung treten die Wellenschlieren als feine Linien auf, und man kann an der Photographie erkennen, dass jedem Beleuchtungsfunkens eine ganze Schaar solcher Linien entspricht, die in regelmässigen kleinen Intervallen sich folgen, und deren Stärke im Fortpflanzungssinne der Welle abnimmt. Auch die Fühlhörner zeigen dem entsprechend eine Querstreifung.

Man erkennt leicht, dass sich in dieser Erscheinung die Oscillationen des Beleuchtungsfunkens aussprechen, die man also durch dieses Mittel leicht mühelos quantitativ studiren könnte.

Verzögern wir die Oscillationen durch eingeschaltete Widerstände, so werden die Intervalle jener Linienschaar breiter, zugleich aber die Linien selbst matter und verwaschener, wie es zu erwarten ist.

Erklärung der Tafel III.

Fig. 1 und 2 einfache Funkenwellen.

Fig. 3 und 4 Interferenz zweier Funkenwellen bei kurz dauernder Beleuchtung.

Fig. 5 und 6 Interferenz zweier Funkenwellen bei lang dauernder Beleuchtung. Mit der Lupe zu betrachten.

IX. *Optische Untersuchung der Luftstrahlen; von E. Mach und P. Salcher.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien. Math.-naturw. Classe; Bd. 98. Abth. II vom 7. Nov. 1889; mitgetheilt von den Herren Verfassern.)

(Hierzu Taf. III Fig. 7–15.)

Bei Gelegenheit der Versuche über Projectile¹⁾ verfiel Salcher auf den Gedanken, den umgekehrten Fall der Luftströmung gegen einen feststehenden Körper ebenfalls experimentell zu untersuchen, um so zunächst die gewonnenen Resultate zu bestätigen. Die Möglichkeit, solche Versuche auszuführen, ergab sich durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. John Whitehead, der in der Torpedofabrik zu Fiume Raum und Material für die Experimente zur Verfügung stellte. Die Untersuchung gründete sich wieder auf die Schlierenmethode, nach welcher eine grosse Zahl von Versuchen ausgeführt und photographisch fixirt wurde.

Obgleich nun die Versuche, die mit in den Luftstrahl eingebrachten Körpern angestellt wurden, wegen des geringen Strahlquerschnittes nicht als vollständige Umkehrungen der Projectilversuche angesehen werden durften, und obgleich dieselben nur zeigten, dass der Strahl den entgegengestellten Cylindern und Platten ausweicht, sich an denselben theilt, sonst aber sein gewöhnliches Aussehen beibehält,²⁾ so war doch dieses letztere so merkwürdig, dass der Strahl an sich einer eingehenden Untersuchung werth erschien. Der Strahl zeigte sich als ein von verschiedenen geraden und krummen Linien (Schlieren) durchzogenes Gebilde, dessen Aussehen von der Form der Mündung und dem Druck im Luftbehälter abhängig war. In einem von Mach erstatteten vorläufigen

1) Photographische Fixirung der durch Projectile in der Luft eingeleiteten Vorgänge. Wien. Sitzungsber. 95. II. Abth. p. 764. 1887.

2) Wenn der Strahl genügenden Querschnitt hat, entsteht übrigens an den eingebrachten fixirten Körpern in der That ein Analogon der Kopfwelle.

Berichte¹⁾ wurden diese eigenthümlichen Gebilde als stationäre Schallwellen bezeichnet.

Da es sich zeigte, dass die von Salcher gewonnenen Versuchsergebnisse zu vor längerer Zeit von Mach angestellten Versuchen in einer gewissen Beziehung standen, und da ferner nicht alle wünschenswerthen Versuchsanordnungen in dem Fabrikraum in Fiume hergestellt werden konnten, so vereinigten wir uns abermals und E. Mach führte noch in Verbindung mit med. stud. Ludwig Mach, dem hierbei alle technischen Arbeiten zufielen, eine Reihe von Versuchen in Prag aus.²⁾

Als Luftbehälter diente bei Salcher's Versuchen ein Stahlkessel, wie derselbe schon bei den Versuchen von Salcher und Whitehead³⁾ benützt worden war. Mach verwendete die in Anm. 2 dieser Seite erwähnte Flasche.

Die verwendeten Mundstücke waren von der Form, welche Salcher und Whitehead in Fig. 2 ihrer Arbeit

1) Academ. Anz. Nr. 19. p. 221. 1887.

2) Wegen der Kleinheit der Flasche für die comprimirte Luft, von ungefähr 1 l Inhalt, die Mach zur Verfügung stand, war das Experimentiren etwas umständlich. Die Flasche entleerte sich in 3—5 Secunden, je nach der Grösse der Oeffnung, und musste wieder von neuem vollgepumpt werden, was ungefähr 10 Minuten Zeit kostete. Da ferner Druck und Ausströmungsgeschwindigkeit rasch abnahm, musste der zum Bilde gehörige Druck durch einen besonderen Kunstgriff gewonnen werden. Die Scala des Manometers wurde schwarz auf einen Spiegel copirt und die Copie an die Stelle der Originalscala gesetzt. Wurde nun vor dem Zifferblatt des Manometers eine grosse Sammellinse befestigt, ein Theil f' des Beobachtungsfunkens f so geführt und das Objectiv O eines photographischen Apparates so gestellt, dass f' und O conjugirte Brennpunkte des erwähnten dioptrisch-katoptrischen Systems waren, so fixirte sich das Zifferblatt mit der Zeigerstellung vorzüglich photographisch. Daneben wurde natürlich das Strahlbild von einem zweiten Apparat aufgenommen.

Als Kopf des Schlierenapparates verwendete Mach, da ein genügend grosses Objectiv von hinreichend kurzer Brennweite nicht vorhanden war, einen sphärischen Glassilberspiegel von 16 cm Oeffnung von K. Fritsch in Wien. Zur Vermeidung von Doppelbildern der Schliere musste man sich allerdings darauf beschränken, nur ungefähr die Hälfte der Oeffnung auszunützen.

3) Salcher u. Whitehead, Wien. Sitzungsber. 98. Abth. II. p. 267. 1889.

dargestellt haben. Es wurden runde Oeffnungen von 1,2 mm bis 5,1 mm Durchmesser, eine quadratische Oeffnung von 2 mm und eine rechteckige von 1×10 mm angewendet. Salcher verwendete Drucke bis zu 60, Mach bis zu 70 Atmosphären. Bei $\frac{1}{2}$ bis 1 Atmosphäre waren die Schlieren kaum merklich.

Zur Beobachtung wurde dieselbe Aufstellung benützt, wie bei den Projectilen.¹⁾ Mach beobachtete auch den von einer sehr kleinen hellen Lichtquelle (Sonnenlicht oder elektrischem Licht) auf einen Schirm geworfenen Schatten des Strahles (Dwořak's Verfahren), und Salcher betrachtete den Strahl zeitweilig direct, indem er durch den Strahl gegen einen zu demselben parallelen Fensterrand blickte.

Als Lichtquelle dienten Flaschenfunken, das Magnesiumblitzlicht und bei Mach's Versuchen, wenn die Dauer des Funkens vergrößert werden sollte, auch das Licht einer Geissler'schen Röhre (*N*), durch welche die Entladung zweier grosser Flaschen (7000 cm Capacität) geleitet wurde, die ausserdem noch die secundäre Spule eines Stöhrer'schen Funkeninductors passirte.

Die Erscheinungen am Strahl sind so complicirt, dass wir uns hier zunächst nur mit der Erklärung der auffallendsten Vorkommnisse beschäftigen können und die vollständige Interpretation der Strahlbilder einer späteren Zeit überlassen müssen.

Die Strömung ist nicht vollständig stationär, was sich schon aus dem mächtigen Sausen des Strahles ergibt. Wählt man eine Beleuchtung von kurzer Dauer, z. B. Flaschenfunken, so sieht man ohne weiteres die von der Oeffnung ausgehenden Schallwellen, welche dem Sausen entsprechen. Man sieht ferner die ganze Oberfläche des Strahles mit Wirbeln bedeckt, welche den Strahl im Verlauf allmählich vollständig aufzehren und schliesslich zu einer pilzförmigen Masse durch den Luftwiderstand zusammengedrückt werden. Innerhalb des Strahles, in der Wirbelhülle, bemerkt man noch Andeutungen von Zickzacklinien, die von der stationären Strömung im Strahl herrühren und welche namentlich

1) Vgl. die sub 1 citirte Arbeit.

bei stärkerer Blendung vor dem Kopf des Schlierenapparates deutlicher hervortreten. Im allgemeinen ist bei Funkenbeleuchtung das Dauerbild durch das Momentbild überdeckt. Vergrössert man allmählich die Dauer der Beleuchtung, so wird das Momentbild wegen der raschen Bewegung der Wirbel und Schallwellen verwischt und der stationäre Theil des Strahles tritt deutlich hervor. Am besten zeigte sich der letztere bei Anwendung der erwähnten Geissler'schen Röhre, deren Licht auch einen sehr guten photographischen Effect gab.

Der Querschnitt eines Strahles, welcher aus einer runden Oeffnung tritt, wächst im Verlauf des Strahles zunächst sehr rasch und bleibt dann fast constant, sodass der fernere Theil des Strahles im Ganzen den Eindruck eines Cylinders macht. Sieht man genauer zu und rechnet die Wirbel mit, welche sich an der Oberfläche des Strahles bilden, so nimmt der Querschnitt bis zur pilzförmigen Ausbreitung allmählich zu, hingegen ab, wenn man den stationären von Zickzacklinien durchzogenen Theil ins Auge fasst. Man ist also berechtigt, zu sagen, dass der ruhige Theil des Strahles durch den wirbelnden aufgezehrt wird.

Die Querschnittsvergrößerung des Strahles beim Austritt aus der Oeffnung lehrt, dass der Druck in der Oeffnung noch beträchtlich grösser ist, als der äussere Luftdruck. Nach dem Austritt muss aber der Druck im Strahl sehr nahe dem Luftdruck entsprechen. Da die Ausdehnungsarbeit der ausströmenden Luft auf Kosten des eigenen Wärmeinhaltes stattfindet, ist die Temperatur im Strahl eine sehr niedere (nach Schätzung von Mach auf Grund von Versuchen mit einem Thermoelement bis 100° C. unter jener der Umgebung). Der Strahl ist infolge dessen dichter als die umgebende Luft, was sich auch aus dem Schlierenbild bei zur Axe des Strahles parallelem Blendungsrande ergibt.

Die Zickzacklinien, welche den Strahl durchziehend von dem Oeffnungsrande ausgehen, sind conische, der Kopfwelle des Projectils analoge Verdichtungswellen.¹⁾ Durch Com-

1) Vgl. Mach, l. c. p. 1303. Anm. 2.

bination der Schallgeschwindigkeit mit der Stromgeschwindigkeit nehmen dieselben eine feste Lage an, weshalb wir sie stationäre Wellen nennen. Wenn α der Winkel einer solchen Linie (Seite der Kegelfläche) mit der Axe des Strahles, v die Schallgeschwindigkeit, w die Strahlgeschwindigkeit ist, so besteht wie bei der Kopfwelle des Projectils die Gleichung $v/w = \sin \alpha$. Man entnimmt aus den Bildern, dass die Stromgeschwindigkeit im Anfange des Strahles bei hohem Drucke ein Vielfaches der Schallgeschwindigkeit ist, und dass die erstere im Verlaufe des Strahles allmählich abnimmt.

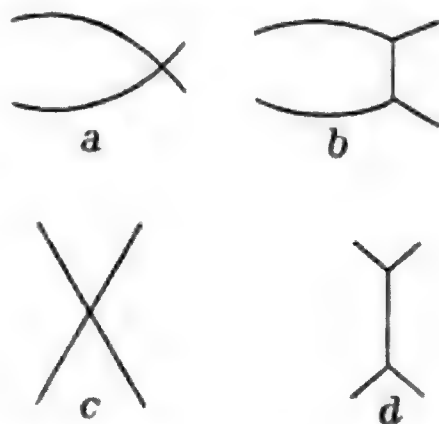
Die Knickungen der Wellencontouren an der Strahlengrenze sind als Reflexionen zu deuten. Da der Strahl dichter ist als die umgebende Luft, wären solche Reflexionen nicht eben auffallend, wenn nicht zwei Umstände doch Bedenken erregen würden. Man sieht erstens keine Fortsetzung der Wellen in das umgebende Medium, und die Reflexion findet ohne Umkehrung der Verdichtung in eine Verdünnung statt, also so, als ob die Oberfläche des Strahles eine feste Röhre wäre. Dass man die Wellen nicht weit in das umgebende Medium verfolgen kann, wäre erklärlich, da die Wellen nicht mehr stationär sein können, wo die Stromgeschwindigkeit kleiner wird als die Wellengeschwindigkeit. Dass aber die Wellenfortsetzung gar nicht zu sehen ist, erfordert eine besondere Erklärung. Als totale Reflexion lässt sich der Vorgang nicht auffassen, einmal, weil die Incidenzwinkel zu klein sind, und dann, weil hierbei die Reflexion nicht wie an einer starren Wand stattfinden könnte.

Nimmt man an, dass die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen dem Strahl und der denselben unmittelbar einschliessenden Luft sehr gross ist, so werden alle diese Eigenthümlichkeiten verständlich. Denken wir uns ein Medium A , der Einfachheit wegen ruhend, ferner ein zweites Medium B , welches sich gegen das erstere mit grosser Geschwindigkeit längs der gemeinsamen Grenzfläche verschiebt und versuchen wir unsere in A befindliche Hand über die Grenzfläche nach B zu bewegen, so wird dieselbe sofort niedergelegt. So kann auch die zur Grenzfläche senkrechte Excursionscomponente in das Medium B nicht eindringen, welches sich also analog einer festen Wand verhält. Es würde nicht besonders

schwierig sein, diese Bemerkung analytisch auszudrücken. Vielleicht ist es nicht überflüssig, zu bemerken, dass ein Luftstrahl von hoher Geschwindigkeit sich wirklich wie ein starrer Körper anfühlt, auch dem entgegengehaltenen Finger wie ein Stäbchen erscheint und wie ein solches einen sichtbaren Eindruck an demselben hervorbringt.

Um die Geschwindigkeitsverhältnisse in der den Strahl umgebenden Luft zu untersuchen, erregte Mach hart an dem Strahl eine Funkenwelle und liess die Momentbeleuchtung eintreten, nachdem die Welle ungefähr 2 cm Radius gewonnen hatte. Die Welle zeigt sich dann birnförmig einseitig in der Stromrichtung ausgezogen, sodass der dünnere Theil der Birne den Strahl eng umschliesst. Man kann aus dem Bilde schliessen, dass die Wirkung der Luftreibung in abnehmender Stärke sich weit über den Strahl hinaus erstreckt und dass die Luftgeschwindigkeit hart an dem Strahl ungefähr der Schallgeschwindigkeit entspricht. Die Differenz zwischen der Stromgeschwindigkeit des Strahles und jener der umgebenden Luft ist also wirklich noch sehr bedeutend und kann ein Vielfaches der Schallgeschwindigkeit sein. Bemerkenswerth ist, dass man die Funkenwelle nicht in den Strahl hinein verfolgen kann, wodurch die dargelegte Auffassung wesentlich gestützt wird.

Eigenthümliche Linien zeigen sich in der Erweiterung des Strahles beim Austritt, welche Erweiterung von Salcher als *Lyra* bezeichnet wird. Dass die Linien daselbst stark gekrümmt sind, wird durch die daselbst rasch variirende Geschwindigkeit der Luft senkrecht zur Strahlaxe wohl verständlich. Ueberaschend ist es aber, dass man daselbst statt einfacher Durchschnitte dieser Linien wie in *a* Formen wie in *b* erhält. Uebrigens kann man auch in den ferneren Theilen des Strahles, in welchen die Linien sich unter stumpfen Winkeln durchschneiden, anstatt der Form *c* die Form *d* beobachten. Ohne alle Einzelheiten hier schon erklären zu wollen, sieht Mach in diesen Vorkommnissen ähnliche Vorgänge, wie diejenigen,



welche er vor Jahren an Schallwellen von grosser Excursion (Funkenwellen) beobachtet hat.¹⁾

Wir geben uns der Hoffnung hin, dass nach und nach alle an den Luftstrahlen beobachtbaren Einzelheiten sich als vollständig erklärbar erweisen werden.

1) Vgl. Mach, Wien. Ber. 77. p. 819. 1878 und Mach u. Gruss, Wien. Ber. 78. p. 467. 1878. E. u. L. Mach, Wien. Ber. 98. IIa. Abth. p. 1333. 1889.

Erklärung der Tafel.

Alle Strahlen gehen im Bilde von links nach rechts, in Wirklichkeit umgekehrt durch das Gesichtsfeld. Die Bilder der Tafel sind der Conformität wegen nach den Prager Versuchen hergestellt. Hierbei bedeutet: O_1 eine runde Oeffnung von 4,5 mm Durchmesser, O_2 eine Spalte 1 mm breit, 10 mm hoch, A den Atmosphärendruck, Br Blendung rechts, Bl Blendung links, Bu Blendung unten horizontal.

Fig. 7. O_1 , $A = 43$, Br — Fig. 8. O_1 , $A = 37$, Br —

Fig. 9. Strahl mit der Funkenwelle O_1 , $A = 45$, Bl —

Fig. 10. O_1 , $A = 43$, Bl — Fig. 11. O_1 , $A = 33$, Bl

Fig. 12. O_1 , $A = 36$, Bu

Fig. 13. O_1 , $A = 37,2$, Br — Fig. 14. O_2 , $A = 38$, Bl

Fig. 15. O_2 , $A = 37$, Br .

Die Figuren 7–9 sind durch Beleuchtung mit einfachen Flaschenfunken, 10–15 bei Anwendung der Geissler'schen Röhre (Stickstoff) gewonnen.

X. Die *aërodynamischen Gleichungen* und der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie; von Franz Koláček.

In einem jüngst erschienenen Werke¹⁾ wird die Behauptung aufgestellt, dass die *aërodynamischen* Grundgleichungen mit den aus wärmetheoretischen Betrachtungen sich ergebenden Strömungsformeln im Widerspruche stehen. Von einem solchen kann wohl nicht die Rede sein, selbst dann nicht, wenn, wie Hr. Lindner meint, die *aërodynamischen* Gleichungen unrichtig wären. Denn mit der Zustandsgleichung (dem Gay-Lussac'schen Gesetze der vollkommenen Gase) und der Continuitätsgleichung zusammen bilden die *aërodynamischen* Formeln ein System von fünf Gleichungen, zu welchen noch eine sechste hinzutreten muss, wenn die sechs Grössen p , ρ , T , u , v , w bestimmt sein sollen. Die sechste Gleichung ist eben der wärmetheoretische Satz, der darüber aussagt, was aus der Wärme wird, die eine bestimmte Gasmasse auf ihrem Wege aufgenommen hat.

Wenn das Gas als eine schlecht leitende Masse mit gut leitenden Wänden nicht in Berührung tritt, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass jeder Theil des Gases für sich den Zuwachs seiner lebendigen Kraft, sowie die nach aussen abgegebene Arbeit aus seinem Wärmevorrathe zu decken hat. Man pflegt in solchen Fällen als Zustandsgleichung ohne weiteres die Poisson'sche Relation einzuführen. Dies unterliegt aber, wie Hr. Lindner richtig bemerkt, einem Einwande, da die Herleitung dieser Relation auf wärmetheoretischem Wege jeden Energieumsatz in lebendige Kraft ausschliesst. Welche Zustandsgleichung entspricht dann dem wärmetheoretischen Satze, welcher als sechste Gleichung zu den übrigen fünf Gleichungen hinzutritt?

Betrachten wir eine bestimmte Gasmasse, welche in einem Augenblicke t durch eine geschlossene Fläche begrenzt

1) Georg Lindner, „Theorie der Gasbewegung“; Berlin, Leonh. Simon. 1890.

ist. Die Grenzflächen derselben rücken während der Zeit dt um den Weg $(u \cos nx + v \cos ny + w \cos nz) dt$ nach auswärts und verrichten eine Arbeit, deren Betrag per Zeiteinheit durch die Relation:

$$\frac{dA}{dt} = \int d\omega (u \cos nx + v \cos ny + w \cos nz) p,$$

oder durch:

$$(1) \quad \frac{dA}{dt} = \int d\tau p \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right) + \int d\tau \left(u \frac{dp}{dx} + v \frac{dp}{dy} + w \frac{dp}{dz} \right)$$

gegeben ist. $d\omega$ ist ein Flächen-, $d\tau$ ein Volumenelement.

Man ersetze dp/dx etc. durch ihre Werthe aus den aërodynamischen Gleichungen. Wenn $(u^2 + v^2 + w^2) \rho/2 = \lambda$ gesetzt wird, so geht Gl. (1) über in:

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= - \int d\tau \cdot \rho \left(\frac{d\lambda}{dt} + u \frac{d\lambda}{dx} + v \frac{d\lambda}{dy} + w \frac{d\lambda}{dz} \right) \\ &\quad + \int d\tau p \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right). \end{aligned} \right.$$

Der Gewinn derselben Gasmasse an lebendiger Kraft in der Zeiteinheit ergibt sich durch die Formel:

$$\frac{dL}{dt} = \int d\tau \cdot \frac{d(\rho\lambda)}{dt} + \int d\omega \cdot \rho\lambda (u \cos nx + v \cos ny + w \cos nz).$$

Man sieht dies ein durch die Ueberlegung, dass von der lebendigen Kraft unserer Gasmasse in ihrer neuen Begrenzung zur Zeit $dt + t$ der Betrag derselben in ihrem ursprünglichen Volumen zur Zeit t abzuziehen ist. Der Ausdruck für dL/dt ist dann bis auf Grössen der Ordnung $dt:1$ genau. Man kann auch nach Verwandlung des Flächenintegrals in ein Raumintegral mit Rücksicht auf die Continuitätsgleichung schreiben:

$$(3) \quad \frac{dL}{dt} = \int d\tau \left(\frac{d\lambda}{dt} + \frac{d\lambda}{dx} u + \frac{d\lambda}{dy} v + \frac{d\lambda}{dz} w \right) \cdot \rho.$$

Aus (2) und (3) ergibt sich:

$$\frac{dA}{dt} + \frac{dL}{dt} = \int d\tau p \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right).$$

Aus der Continuitätsgleichung folgt:

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = - \frac{D\rho}{Dt} \frac{1}{\rho},$$

wobei:

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{d\rho}{dt} + u \frac{d\rho}{dx} + v \frac{d\rho}{dy} + w \frac{d\rho}{dz}$$

gesetzt ist.

Nach Einführung des durch die Relation $\rho V = 1$ definirten specifischen Volumens V findet man:

$$(4) \quad \frac{dL}{dt} + \frac{dA}{dt} = \int d\tau p \cdot \frac{DV}{Dt} \cdot \frac{1}{V}.$$

Der Gewinn $dL/dt + dA/dt$ ist aber der Abnahme der inneren Energie (U) gleich, und zwar für jedes Gastheilchen für sich, wenn Leitungsfähigkeit ausgeschlossen wird. Diese Abnahme per Volumeneinheit beträgt offenbar:

$$- \frac{1}{V} \frac{dU}{dV} \cdot \frac{DV}{Dt} - \frac{1}{V} \cdot \frac{dU}{dT} \frac{DT}{Dt} \quad (T \text{ die Temp.}).$$

Damit folgt als einzuführende Zustandsgleichung tatsächlich die gewöhnliche adiabatische Relation:

$$\frac{dU}{dV} \cdot dV + \frac{dU}{dT} dT + p dV = 0.$$

Nimmt man Wärmeleitung an, so beträgt der Wärmegewinn des Volumelementes $dx dy dz$ auf seinem in der Zeit dt erfolgenden Wege bis auf Grössen höherer Ordnung ebenso viel, als wenn dasselbe still gestanden wäre. Damit ergibt sich als sechste Gleichung die Relation:

$$k \left(\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{d^2 T}{dy^2} + \frac{d^2 T}{dz^2} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{dU}{dV} \frac{DV}{Dt} + \frac{dU}{dT} \frac{DT}{Dt} + p \frac{DV}{Dt} \right).$$

Die Anwendung dieser Formeln auf Strömungsprobleme in Röhren mögen für eine andere Mittheilung vorbehalten sein.

Brünn, den 15. Juli 1890.

XI. *Bemerkungen zu der Arbeit
des Hrn. O. Wiener: „Stehende Lichtwellen und
die Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes“:
von P. Drude.*

In der genannten Arbeit ist es Hrn. Wiener¹⁾ gelungen, durch Herstellung sehr dünner photographisch wirksamer Häutchen die Interferenz zweier Lichtwellensysteme von verschiedenen Fortpflanzungsrichtungen zu beobachten. Es ist dies in experimenteller Hinsicht jedenfalls ein grosser Fortschritt. Ohne im mindesten das in dieser Hinsicht Hrn. Wiener gebührende Verdienst herabsetzen zu wollen, möchte ich im Folgenden nur darauf hinweisen, dass mir die aus den Resultaten gefolgerten theoretischen Schlüsse etwas zu weit zu gehen scheinen.

Hr. Wiener zieht aus den Beobachtungen einen Schluss hinsichtlich der Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes, oder stellt wenigstens die eine Auffassung (die Fresnel'sche) als die bei weitem plausiblere, als die andere (die Neumann'sche) hin. Schon früher sind zahlreiche vergebliche Versuche zur Entscheidung dieser alten Streitfrage gemacht, und die Vergeblichkeit der Bemühungen ist nach der Darlegung des Hrn. Koláček²⁾ vom Standpunkte der electromagnetischen Theorie zu erwarten, da nach letzterer electromotorische und magnetische Kräfte immer gleichzeitig vorhanden sind, welche electriche, resp. magnetische Schwingungen erzeugen, die auf einander und auf der Wellennormale senkrecht stehen.

Wenn wir vorläufig an der Auffassung festhalten, dass dasjenige, was wir Licht nennen, nur an eine Art Schwingung geknüpft ist, und dass diese charakterisirt ist durch eine Vectorgrösse, so wollen wir die Componenten derselben nach den (rechtwinkligen) Coordinatenachsen genommen mit u, v, w

1) O. Wiener, Wied. Ann. 40. p. 203. 1890.

2) F. Koláček, Wied. Ann. 34. p. 673. 1888.

bezeichnen. u, v, w sind periodische Functionen der Zeit und der Coordinaten x, y, z .

Wenn man u, v, w als einen gewissen Zustand im Medium interpretirt, z. B. als Elongation der Aethertheilchen aus der Ruhelage, oder als dielectriche oder als magnetische Verschiebung, so besitzen wir daher eine periodische Anordnung dieses bestimmten Zustandes. Wir wollen diesen Zustand erster Art nennen. Es existirt also eine Schwingung des Zustandes erster Art.

Ausser dieser existiren aber auch im Medium Schwingungen der Componenten eines Zustandes zweiter Art, welcher letzterer dadurch definirt wird, dass seine Componenten irgend welche lineare Functionen der ersten Differentialquotienten der u, v, w sind. Dieser Zustand zweiter Art besitzt mehr als drei Componenten, er ist eine allgemeinere Grösse, als eine Vectorsgrösse.

Eine von beiden Schwingungen verschiedene Schwingung von Zuständen dritter oder höherer Art, welche lineare Functionen der zweiten oder höheren Differentialquotienten der u, v, w sind, existirt nicht, da bei den hier auftretenden periodischen Functionen durch zweimalige Differentiation der ursprüngliche Werth bis auf einen constanten Factor erhalten wird.

Der Zustand zweiter Art wird gewöhnlich als die im Medium wirkende Kraft bezeichnet, speciell bei den obigen drei Interpretationen der u, v, w als Druckkraft, electriche oder magnetische Kraft.

Nach der eben angeführten Eigenschaft der periodischen Functionen ist es gleichgültig, ob man die u, v, w , d. h. den Zustand erster Art als ersten Differentialquotienten der Kräfte, d. h. des Zustandes zweiter Art einführt, oder den Zustand zweiter Art als erste Differentialquotienten der u, v, w .

Nach diesen Vorbemerkungen wollen wir zunächst die Reflexion linear polarisirten, senkrecht einfallenden Lichtes behandeln.

Wählt man das Coordinatensystem so, dass die z -Axe in die Spiegelnormale fällt, die x -Axe dagegen senkrecht oder parallel zur Polarisationssebene ist, so ist nur eine Componente des Zustandes erster Art vorhanden; sie möge

mit u bezeichnet werden. u setzt sich zusammen aus der Componente des einfallenden Lichtes (u_e) und der des reflectirten (u_r).

Setzt man voraus, dass die reflectirte Amplitude gleich ist der einfallenden, eine Bedingung, ohne die stehende Wellen nicht zu Stande kommen und die bei den Wiener'schen Experimenten sehr nahe erfüllt ist, da Silberspiegel benutzt wurden, so ist zu setzen in durchsichtigen Medien:

$$u_e = E \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda} \right), \quad u_r = E \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{z + \delta}{\lambda} \right).$$

t bedeutet hierin die Zeit, T die Schwingungsdauer, λ die Wellenlänge, δ die bei der Reflexion stattfindende Phasenänderung. Hieraus folgt:

$$u = u_e + u_r = 2E \cos 2\pi \frac{z + \frac{1}{2}\delta}{\lambda} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z + \delta_1}{\lambda} \right),$$

wo δ_1 eine Grösse ist, die in leicht anzugebender Beziehung zu δ und z steht, auf die es hier aber weiter nicht ankommt.

Aus der Formel folgt, dass der Zustand erster Art in einer stehenden Wellenbewegung sich befindet.

In den Componenten der Zustände zweiter Art treten nur die von $\partial u / \partial z$ abhängenden Glieder auf. Es ist:

$$\frac{\partial u_e}{\partial z} = E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda} \right), \quad \frac{\partial u_r}{\partial z} = -E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z + \delta}{\lambda} \right),$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial u_e}{\partial z} + \frac{\partial u_r}{\partial z} = 2E' \sin 2\pi \frac{z + \frac{1}{2}\delta}{\lambda} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z + \delta_2}{\lambda} \right).$$

Hieraus folgt, dass auch der Zustand zweiter Art in einer stehenden Wellenbewegung begriffen ist, deren Schwingungsknoten mit den Schwingungsbäuchen der stehenden Wellen des Zustandes erster Art zusammenfallen.

Ich behandle jetzt die Interferenz von unter 45° einfallendem geradlinig polarisirtem Lichte mit dem reflectirten.

Wählt man die z -Axe senkrecht zur Einfallsebene und behandelt zunächst diejenige Lichtbewegung, bei der die Vectorgrösse des Zustandes erster Art senkrecht zur Einfallsebene gerichtet ist, so ist von den Componenten u, v, w nur v vorhanden. Es ist zu setzen:

$$v_e = E \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z}{\lambda \sqrt{2}} \right), \quad v_r = E \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - z - \delta}{\lambda \sqrt{2}} \right),$$

$$v = v_e + v_r = 2E \cos 2\pi \frac{z + \frac{1}{2}\delta}{\lambda \sqrt{2}} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z + \delta_3}{\lambda \sqrt{2}} \right).$$

Es existirt also eine stehende Lichtbewegung des Zustandes erster Art.

In den Componenten der Zustände zweiter Art treten nur die von $\partial v / \partial x$ und $\partial v / \partial z$ abhängenden Glieder auf. Es ist:

$$\frac{\partial v_e}{\partial x} = E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z}{\lambda \sqrt{2}} \right), \quad \frac{\partial v_r}{\partial x} = E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - z - \delta}{\lambda \sqrt{2}} \right),$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial v_e}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial x} = 2E' \cos 2\pi \frac{z + \frac{1}{2}\delta}{\lambda \sqrt{2}} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z + \delta_4}{\lambda \sqrt{2}} \right).$$

$$\frac{\partial v_e}{\partial z} = E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z}{\lambda \sqrt{2}} \right), \quad \frac{\partial v_r}{\partial z} = -E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - z - \delta}{\lambda \sqrt{2}} \right).$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial v_e}{\partial z} + \frac{\partial v_r}{\partial z} = 2E' \sin 2\pi \frac{z + \frac{1}{2}\delta}{\lambda \sqrt{2}} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z + \delta_5}{\lambda \sqrt{2}} \right).$$

Für den Zustand zweiter Art existirt also keine stehende Wellenbewegung, da $\partial v / \partial x$ und $\partial v / \partial z$ an verschiedenen Stellen des Raumes verschwinden.

Liegt schliesslich die Vectorgrösse des Zustandes erster Art in der Einfallsebene, so ist $v = 0$ und:

$$u_e = -E \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z}{\lambda \sqrt{2}} \right), \quad u_r = E \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - z - \delta}{\lambda \sqrt{2}} \right),$$

$$w_e = E \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z}{\lambda \sqrt{2}} \right), \quad w_r = E \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - z - \delta}{\lambda \sqrt{2}} \right).$$

$$u = u_e + u_r = -2E \sin 2\pi \frac{z + \frac{1}{2}\delta}{\lambda \sqrt{2}} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z + \delta_6}{\lambda \sqrt{2}} \right),$$

$$w = w_e + w_r = 2E \cos 2\pi \frac{z + \frac{1}{2}\delta}{\lambda \sqrt{2}} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z + \delta_6}{\lambda \sqrt{2}} \right).$$

Für den Zustand erster Art existirt also keine stehende Wellenbewegung. Es ist ferner:

$$\frac{\partial u_e}{\partial x} = -E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z}{\lambda \sqrt{2}} \right), \quad \frac{\partial u_r}{\partial x} = E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - z - \delta}{\lambda \sqrt{2}} \right),$$

$$\frac{\partial u_e}{\partial z} = -E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z}{\lambda \sqrt{2}} \right), \quad \frac{\partial u_r}{\partial z} = -E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - z - \delta}{\lambda \sqrt{2}} \right),$$

$$\frac{\partial w_e}{\partial x} = E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z}{\lambda \sqrt{2}} \right), \quad \frac{\partial w_r}{\partial x} = E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - z - \delta}{\lambda \sqrt{2}} \right).$$

$$\frac{\partial w_e}{\partial z} = E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z}{\lambda \sqrt{2}} \right), \quad \frac{\partial w_r}{\partial z} = -E' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x - z - \delta}{\lambda \sqrt{2}} \right).$$

Alle anderen ersten Differentialquotienten fehlen.

Macht man nun die Annahme, dass die Componenten des Zustandes zweiter Art die beiden Differentialquotienten $\partial u / \partial z$ und $\partial w / \partial x$ nur in der Verbindung $\partial u / \partial z + \partial w / \partial x$ enthalten, eine Annahme, welche sowohl bei den sogenannten mechanischen Lichttheorien, wie bei der electromagnetischen erfüllt ist, so treten in diesen Componenten nur auf die Grössen:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u_e}{\partial z} + \frac{\partial u_r}{\partial x} = 2E' \sin 2\pi \frac{z + \frac{1}{2}\delta}{\lambda \sqrt{2}} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z + \delta_1}{\lambda \sqrt{2}} \right),$$

$$\frac{\partial w}{\partial z} = \frac{\partial w_e}{\partial x} + \frac{\partial w_r}{\partial z} = -2E' \sin 2\pi \frac{z + \frac{1}{2}\delta}{\lambda \sqrt{2}} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x + z + \delta_1}{\lambda \sqrt{2}} \right),$$

während $\partial u / \partial z + \partial w / \partial x$ nicht auftreten, da ist:

$$\frac{\partial u_e}{\partial z} + \frac{\partial w_e}{\partial x} = \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial w_r}{\partial x} = 0.$$

Der Zustand zweiter Art ist also in einer stehenden Wellenbewegung begriffen.

Ich habe den Zustand erster Art und den Zustand zweiter Art deshalb nicht genauer physikalisch interpretirt, weil es hier nur darauf ankommt, dass der Zustand erster Art eine Vectorgrösse ist, d. h. durch drei Componenten charakterisirt wird, während die Componenten des Zustandes zweiter Art lediglich als lineare Aggregate der ersten Differentialquotienten der Componenten des Zustandes erster Art definirt sind.

Welcher von beiden Zuständen nun für die photographische Wirksamkeit maassgebend ist, kann man bis jetzt nicht wissen. Falls bei der Lichtbewegung die periodische Aenderung nur eine Vectorgrösse existirt, so ist durch die Wiener'schen Versuche jedenfalls gezeigt, dass die photographische Wirksamkeit entweder nur an die Schwingung des Zustandes erster Art, oder an die des Zustandes zweiter Art geknüpft ist, und zwar das erstere, falls man annimmt, dass der Vector bei geradlinig polarisirtem Licht senkrecht zur Polarisationssebene liege, das letztere, falls man annimmt, dass der Vector in der Polarisationssebene liege.

Geht man dagegen von der Vorstellung aus, dass die Lichtbewegung bestehe in der gleichzeitigen Schwingung zweier

zu einander senkrechter Vectorgrößen, wie es in der electromagnetischen Lichttheorie geschieht, so kann man aus den Versuchen nicht einmal folgern, dass die photographische Wirkung entweder nur an einen Zustand erster Art oder an einen zweiten Art geknüpft ist, vielmehr kann sie sowohl an den Zustand erster Art derjenigen Schwingung, deren Vector senkrecht zur Polarisationssebene liegt (der electrischen Schwingung), als an den Zustand zweiter Art derjenigen Schwingung, deren Vector in der Polarisationssebene liegt (der magnetischen Schwingung) geknüpft sein.

Während Hr. Wiener bei der Discussion der Versuchsergebnisse bei senkrecht einfallendem Lichte selbst hervorhebt, dass man darüber in gewissem Zweifel sein könnte, ob das Maximum der photographischen Wirkung in den Schwingungsbäuchen oder in den Schwingungsknoten der stehenden Lichtwellen liege, scheint mir Hr. Wiener bei der Besprechung der Interferenz von zwei sich rechtwinklig kreuzenden Lichtwellen nicht berücksichtigt zu haben, dass sich die von ihm ausgesprochenen Folgerungen nur mit derselben Unsicherheit ziehen lassen, mit der sie bei der Interferenz zweier entgegengesetzter Wellen gezogen werden können, indem p. 237 gesagt wird, dass „aus dem Experiment mit Sicherheit gefolgert werden kann, dass die chemisch wirksamen Schwingungen einer geradlinig polarisirten Lichtwelle auf deren Polarisationssebene senkrecht stehen.“ Dies kann nach dem eben Auseinandergesetzten nicht mit Sicherheit gefolgert werden, da, um im Bilde der gewöhnlichen mechanischen Lichttheorie zu bleiben, man nicht wissen kann, ob photographische Wirkung eintritt dadurch, dass die Aethertheilchen sich aus ihrer Ruhelage entfernen, oder dadurch, dass auf sie gewisse Druckkräfte ausgeübt werden.

Ich möchte zum Schlusse darauf hinweisen, dass nicht einmal aus Plausibilitätsgründen die Wiener'schen Versuche in dem einen oder anderen Sinne entscheiden, indem man etwa chemische Wirkung an die Aenderung des Bewegungszustandes zu knüpfen für plausibler hielte, als an die des Druckzustandes. Der von uns eben genannte Zustand zweiter Art wird nach den gewöhnlichen Auffassungen als Druck oder electromotorische oder magnetische Kraft interpretirt.

Er kann aber ebenso ein Bewegungszustand sein, nur ein solcher, der eventuell eine grössere Anzahl von Componenten zu seiner Bestimmung erfordert, als eine Vectorgrösse, d. h. als drei. Der Zustand zweiter Art könnte z. B. eine Rotation der Theilchen in einer gewissen Curve sein, während der erster Art eine einfache Schwingung der Theilchen darstellen könnte.

Die hier gelieferte Darstellung ist unabhängig von den bisher aufgestellten besonderen Lichttheorien, die gezogenen Schlüsse sind vielmehr stets statthaft, so lange man annimmt, dass bei der Lichtbewegung überhaupt eine Vectorgrösse in periodischer transversaler Bewegung sich befinde, was jede Theorie thun wird, und falls man ferner die Annahme macht, dass die Componenten des Zustandes zweiter Art die Differentialquotienten der Componenten u, v, w , jenes Vectors nur in den Combinationen:

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

enthalte, oder doch wenigstens die Terme, welche von:

$$\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x}$$

abhängen, von keinem Einfluss sind auf das, was wir Lichtbewegung nennen.

Die Versuche des Hrn. Wiener entscheiden also weder im Fresnel'schen Sinne, noch kann man aus ihnen für die electromagnetische Lichttheorie das Resultat gewinnen, „dass die chemische Wirkung der Lichtwelle an das Vorhandensein der Schwingungen der electrischen und nicht der magnetischen Kräfte geknüpft ist.“

Göttingen, 16. Juli 1890.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLI.

I. *Ueber die Verwendung des Natriumamalgames
zu lichtelectrischen Versuchen;
von J. Elster und H. Geitel.*

Während das an ultravioletten Strahlen reiche Licht des electrischen Funkens oder Bogens das Entweichen negativer Electricität von der Oberfläche der verschiedenartigsten Substanzen veranlasst, ist die Anzahl der Körper, die in gleicher Weise auf Lichtquellen von geringerem Gehalt an kurzwelligigen Strahlen (z. B. Sonnen- und Tageslicht) reagieren, eine weit beschränkere. Als geeignet erweisen sich, wie wir vor kurzem gefunden haben¹⁾, reine Oberflächen gewisser electropositiver Metalle, wie Zink, Aluminium, Magnesium. Das erstere der genannten Metalle bewahrt seine Eigenschaft auch nach Zusatz von Quecksilber — eine bemerkenswerthe Analogie mit seinem Verhalten in der galvanischen Kette — die beiden anderen sind überhaupt nicht fähig, luftbeständige Amalgame zu bilden. Der Gedanke, dass vielleicht ihr electropositiver Charakter mit dem lichtelectrischen Verhalten im Zusammenhange stehen könne, führte uns dazu, Metalle von noch entschiedener positiven Eigenschaften, nämlich Natrium und Kalium zu verwenden. Auch hier sind für Versuche an freier Luft allein Amalgame brauchbar und selbst diese nur dann, wenn ihre Oberfläche in steter Erneuerung begriffen ist. Wir erreichten dies, indem wir Strahlen geringhaltigen flüssigen Amalgames dieser Metalle aus kleinen Glasgefässen austreten und das Licht nur auf den oberen Theil der Strahlen einwirken liessen.

Der Effect war, trotz der sehr kleinen wirksamen Oberfläche ein so bedeutender, dass man erwarten konnte, bei

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 38. p. 497. 1889.

Vergrösserung derselben eine noch höhere Empfindlichkeit zu erhalten, als sie Platten von amalgamirtem Zink zeigen.

Eine Vergrösserung des Querschnittes der Amalgamstrahlen hätte zu grossen Unzuträglichkeiten geführt, wir schlugen deshalb ein völlig verändertes Verfahren ein.

Nach Versuchen von Righi¹⁾ nimmt die lichtelectrische Erregung durch Zinkbogenlicht bei fortgesetzter Verdünnung der Luft zu. Wir fanden in Uebereinstimmung hiermit, dass auch die Entladungsgeschwindigkeit negativ electricisirter Oberflächen bei Verminderung des Druckes bis zu etwa 1 mm auf das 6—7fache der bei normalem Drucke beobachteten ansteigt; die betreffenden Versuche wurden mit Funkenlicht ausgeführt. Wir vermutheten nun, dass das für gewöhnliches Tageslicht empfindliche Natriumamalgam, nachdem es einmal mit reiner Oberfläche in eine evacuirte Röhre gebracht wäre, seine Reactionsfähigkeit längere Zeit bewahren würde, zugleich war es bei diesem Verfahren möglich, wirksame Flächen von mehreren Quadratcentimetern dem Lichte auszusetzen. Der Erfolg hat unsere Erwartungen durchaus bestätigt.

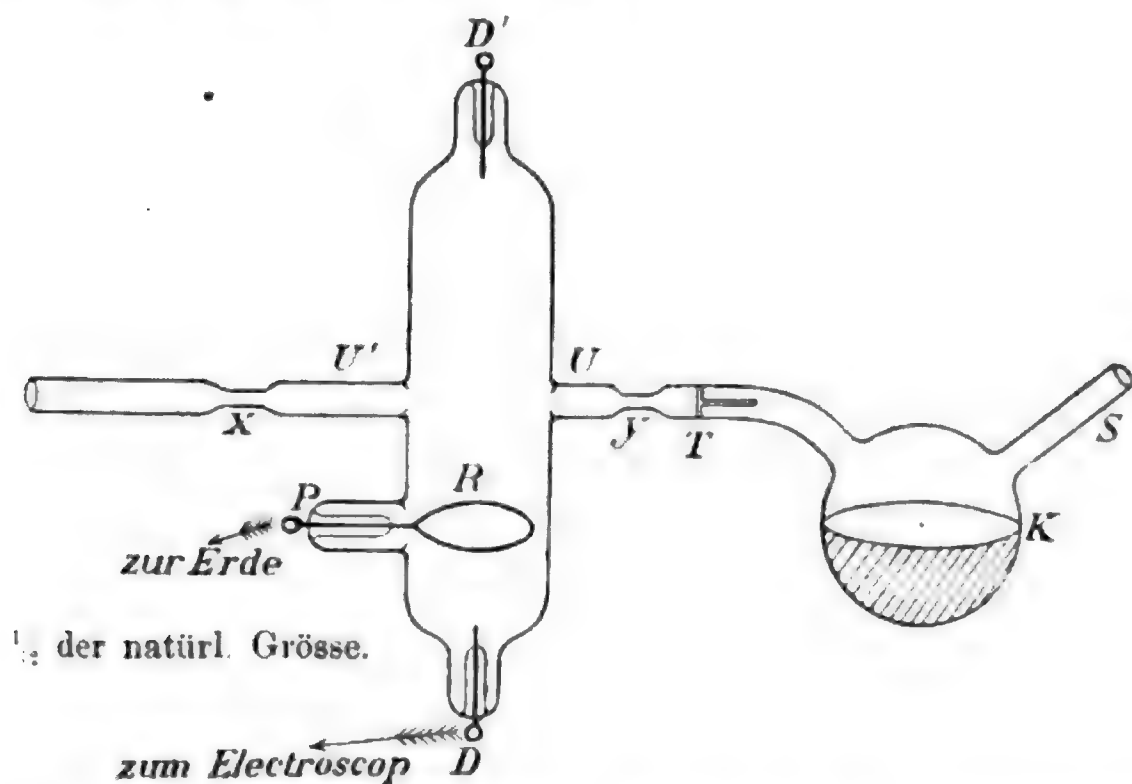
Die Herstellung evacuirter Röhren mit Electrodenflächen von Natriumamalgam mittelst einer Töpler-Hagen'schen Luftpumpe bietet keine Schwierigkeiten.

Ein cylindrischer Glasrecipient (vgl. Figur) trägt an beiden Enden kleine mit Oesen versehene eingeschmolzene Platindrähte DD' , die im Inneren bis nahe an ihr äusserstes Ende mit Glas überzogen sind. Ferner ist ein Ring R aus Platindraht eingeführt, er steht in metallischer Verbindung mit einem in dem seitlich angebrachten Tubus eingeschmolzenen Platindrahte P . An der gegenüberstehenden Seite trägt eine Röhre U die Kugel K , dicht vor derselben ist ein der Kugel zugewandtes Trichterchen T (ähnlich wie bei einer Holtz'schen Ventilröhre) eingeschaltet. Ein offenes Glasrohr S erlaubt die Kugel K mit Amalgam zu füllen, ein anderes U' dient zur Verbindung des Apparates mit der Pumpe.

Bemerkt muss noch werden, dass wir zur Herstellung von Verbindungen ausser der unmittelbaren Verschmelzung nur Quecksilberdichtungen, kein Fett an den Schliffstücken

1) A. Righi, Atti del R. Istituto ven. di scienze. 7. (6) p. 51. 1889. Beibl. 13. p. 976. 1889.

verwenden. Ein mit syrupartiger Phosphorsäure gechmeidig gemachter und mit Quecksilber gedichteter Glashahn ermöglicht es, die Pumpe einschliesslich ihrer Trockenkugel von den an ein Schliffstück angeschmolzenen Recipienten luftdicht abzusperren, letztere können alsdann entfernt und ausgewechselt werden, ohne dass nach Oeffnung des Hahnes mehr Luft in die Pumpe eindringt, als in den Recipienten und den verbindenden Röhren enthalten war.



Nachdem der beschriebene Recipient bei geschlossenem Hahn an die Pumpe angesetzt ist, lässt man möglichst trockenes, natriumhaltiges Quecksilber mittelst einer feinen Trichterröhre auf den Boden der Kugel *K* herabfliessen. (Man trifft den richtigen Gehalt an Natrium dadurch, dass man in reines Quecksilber so viel starres Natriumamalgam einträgt, dass bei gewöhnlicher Temperatur ein Theil des letzteren ungelöst bleibt). Nach Einführung des Amalgams wird möglichst schnell die Röhre *S* zu einer geschlossenen Spitze ausgezogen, der Hahn der Pumpe geöffnet, und unter Erwärmung des Amalgams bis zur lebhaften Verdampfung des Quecksilbers der Recipient evacuirt. Man lässt ihn in diesem Zustande einige Tage in Verbindung mit der Pumpe, um ein möglichst vollkommenes Austrocknen, sowie Absorption des noch zurückgebliebenen Sauerstoffs durch das Natriumamalgam zu erzielen. Letzteres bedeckt sich mit einer

grauen oxydhaltigen Haut. Sobald auch bei längerem Stehenlassen die Pumpe keine Druckzunahme mehr anzeigt, schmilzt man den bis zur äussersten erreichbaren Grenze evacuirten Apparat an der Verengung x ab und lässt nach genügender Abkühlung der Schmelzstelle das flüssige Metall durch Neigen desselben aus der Kugel in den Recipienten übertreten. Alle Unreinigkeit bleibt in der Kugel zurück, die Oberfläche ist eine völlig metallische. Man kann nun entweder die Kugel K nebst Trichter durch Abschmelzen an der Stelle y entfernen oder man belässt dieselbe an dem Apparate und hat die Möglichkeit, wenn vielleicht die Oberfläche nicht völlig rein bleiben sollte, das Amalgam durch den Trichter T vollständig in die Kugel K zurückzuführen und die Filtration zu erneuern. Man sieht, dass es unzweckmässig wäre, die Spitze des Trichters dem Recipienten zuzukehren, es würde unmöglich sein, die letzten Reste des Amalgams, auf welchen sich die etwaigen Verunreinigungen anhäufen, in die Kugel zurück zu befördern. Die nächste Umgebung der Drähte D D' , sowie P überzicht man mit etwas Schellackfirniss, um die Aussenseite des Recipienten isolirend zu erhalten.

Zur Anstellung lichtelectrischer Versuche bringt man den Apparat in solche Lage, dass D und D' in eine Verticallinie fallen. R bleibt ständig zur Erde abgeleitet; je nachdem D oder D' unten liegt, hat man es in der Hand, die Erdleitung der Amalgamfläche in geringerer oder grösserer Entfernung gegenüberzustellen. Mittelst eines bei D , bezw. D' eingehängten Drahtes wird die letztere mit einem Gold- oder Aluminiumblattelectroskope leitend verbunden.

Ist bei dieser Anordnung der Apparat hellem Tages- oder Sonnenlicht ausgesetzt, so bemerkt man leicht, dass derselbe statische negative Ladungen überhaupt nicht annimmt. Eine genäherte electriche Ebonitstange bringt vielleicht ein Aufzucken der Blättchen hervor, die Divergenz verschwindet aber fast augenblicklich. Beim Entfernen der Stange fahren die Blättchen mit positiver Electricität auseinander, wie wenn das Electroskop vorher leitend berührt worden wäre. Diese positive Ladung wird auch im intensivsten Sonnenlichte beibehalten. — Zweckmässiger stellt man den Versuch in folgender Weise an:

Der Apparat wird in der Nähe eines durch einen Laden verschliessbaren Fensters aufgestellt, *D* communicirt ausser mit dem Electroskope noch mit dem negativen Pole einer vielpaarigen Zamboni'schen Säule (von ca. 200 Volt freier Spannung), deren positiver Pol mit *R* und dadurch mit der Erde verbunden ist. Bei geschlossenem Laden divergiren die Blättchen unter dem der Spannung der Säule entsprechenden Winkel, beim Oeffnen gehen sie mehr und mehr zusammen, bis bei genügender Lichtintensität die Divergenz völlig verschwindet. Es genügt, einen Theil des die Amalgamfläche treffenden Lichtes durch einen Schirm abzublenden, um sofort wieder eine deutliche Divergenz hervorzubringen.

Die Verwendung von Kaliumamalgam statt der entsprechenden Natriumverbindung scheint keine Vortheile zu bieten.

Wie aus der Beschreibung hervorgeht, ist keine Vorrichtung an dem Apparate getroffen, durch welche den Strahlen kürzester Wellenlänge der Eintritt in denselben ermöglicht wird, Quarzfenster und dergleichen sind unnöthig, das von dem Glase durchgelassene Licht erweist sich als ausreichend. Dementsprechend ist der Apparat auch für Strahlen geringer Brechbarkeit empfindlich, wie sie etwa von einer Petroleumflamme oder von glühendem Natriumdampf (in einer Bunsenflamme) ausgesandt werden. Allerdings ist hier die Wirkung schwächer als im Tageslichte, immerhin aber mit vollkommener Deutlichkeit messbar.

Es ist zweckmässig, den Apparat im Dunkeln aufzubewahren, bei anhaltender Bestrahlung durch Sonnenlicht scheint sich die obere Grenze der Berührungsfläche von Glas und Amalgam zu verändern, das Metall beginnt hier an den Wänden zu haften, während es vorher wie reines Quecksilber keine Neigung zur Adhäsion zeigte. Wir gedenken auf diese Erscheinung sowie auf andere mit dem Apparate anzustellende Versuche noch zurückzukommen.

Wir vermuthen, dass die nach der Methode von Warburg¹⁾ in Vacuumröhren hergestellten Flächen von reinem Natrium ebenfalls eine lichtelectrische Empfindlichkeit wie die des Amalgams zeigen werden.

Wolfenbüttel, im Juli 1890.

1) Warburg, Wied. Ann. 40. p. 1. 1890.

**II. Ueber den hemmenden Einfluss
des Magnetismus auf lichtelectrische Entladungen
in verdünnten Gasen;
von J. Elster und H. Geitel.**

Auf die im Folgenden mitgetheilten Versuche sind wir durch die Wahrnehmung geführt worden, dass die lichtelectrischen Erscheinungen in mancher Beziehung den electrischen Vorgängen analog sind, welche beim Contact von Gasen und glühenden Körpern beobachtet werden.¹⁾

Ein in einem Gase glühender Körper ladet sich von selbst bis zu einer von seiner Natur und seinem Glühzustande, sowie von der Art und Dichtigkeit des umgebenden Gases bestimmten Höhe, während durch das Gas die entgegengesetzte Electricität entweicht. Die Erregung wird dadurch gesteigert, dass man die Anzahl der mit der glühenden Fläche zusammentreffenden Gasmolecüle vermehrt, d. h. einen Gasstrom gegen dieselbe richtet. Das Gas nimmt dabei electrische Leitfähigkeit an und zwar ist die Electricitätsbewegung in demselben im allgemeinen eine einseitige, oder sein Leitungsvermögen ist ein unipolares, es dringt diejenige Electricität mit grösserer Leichtigkeit von einem kalten Körper aus in das Gas ein, deren Vorzeichen der durch den Glühprocess in dem Gase erzeugten entgegengesetzt ist; dementsprechend gibt der glühende Körper selbst die der im Gase erregten gleichnamige Electricität am leichtesten ab. Die glühende Oberfläche erfährt in vielen Fällen eine Veränderung dadurch, dass Theilchen von derselben abgeschleudert werden; es tritt häufig eine Zerstäubung der festen Substanz auf.

Eine der Bestrahlung durch kurzwelliges Licht ausgesetzte Oberfläche (Metallplatte) ladet sich von selbst zu einem durch ihre Beschaffenheit und durch die Lichtintensität, sowie die Natur und Dichtigkeit des umgebenden Gases be-

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 37. p. 315. 1889. Wien. Ber. 97. Abth. II.a. Oct. 1888. p. 1175.

stimmten positiven Grenzwerthe¹⁾; durch Anblasen der Fläche kann derselbe erhöht werden.²⁾ Die negative Electricität geht in das Gas über, welches nun die Eigenschaft erhält, positiv electrisirte (nicht belichtete) Oberflächen zu entladen. Uebereinstimmend hiermit entweicht aus dem belichteten Körper negative Electricität mit grösserer Leichtigkeit, als positive. Der Austritt der Electricität kann von einer Zerstäubung der belichteten Oberfläche begleitet sein.³⁾

Die hervorgehobene Analogie zwischen lichtelectrischen und glühelectrischen Erscheinungen ist einschliesslich des Vorzeichens zutreffend, wenn man die Vorgänge in der Umgebung einer in Wasserstoff glühenden Metallfläche zum Vergleich heranzieht, sie gilt erst nach Vertauschung des Sinnes der Electrisirung für die entsprechenden Phänomene in sauerstoffhaltigen Gasen.

Wir hatten nun beobachtet⁴⁾, dass der Uebergang der Electricität von einem glühenden zu einem kalten Körper durch magnetische Kräfte im allgemeinen erschwert wurde, wenn das umgebende Gas im Zustande äusserster Verdünnung war; die Erregung eines magnetischen Feldes wirkte in ähnlicher Weise, wie wenn die Temperatur des glühenden Körpers herabgesetzt oder der Widerstand des Gases vermehrt wurde.

Die analoge lichtelectrische Erscheinung müsste die sein, dass in hochverdünnten Gasen der Austritt negativer Electricität aus einer belichteten Fläche im magnetischen Felde gehemmt würde. Wir haben nach dieser Analogie gesucht und dieselbe thatsächlich bestehend gefunden.

I. Versuche mit Funkenlicht.

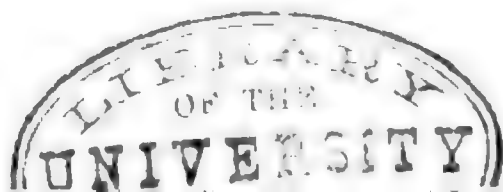
Der zu den Versuchen verwandte, mit einer Quecksilberluftpumpe (Construction: Töpler-Hagen) unter Vermeidung jeder Fettung in Verbindung stehende Glasrecipient ist in der Figur (p. 168) dargestellt. Derselbe ist mittelst

1) Hallwachs, Wied. Ann. 34. p. 731. 1888 u. Righi, Atti del R. Istituto ven. d. scienze 7. (6) Sep. p. 10. 1889.

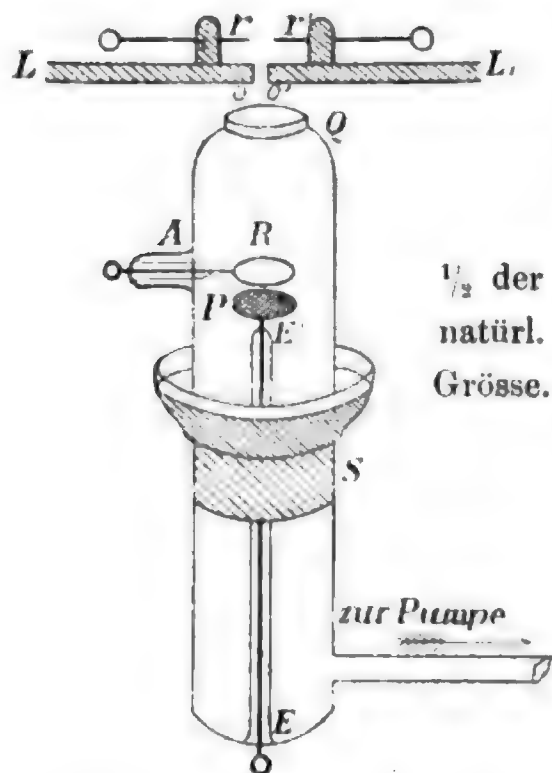
2) Bichat u. Blondlot, Beibl. 13. p. 38. 1889.

3) Lenard u. Wolf, Wied. Ann. 37. p. 443. 1889.

4) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 38. p. 27. 1889 u. Wien. Ber. I. c.



des durch Quecksilber gedichteten Schliffes S in zwei Theile auseinandernehmbar. Der obere Theil trägt eine aufgekittete



Quarzplatte Q ; in ein seitliches Ansatzrohr A ist ein ringförmiger Platindraht R eingeschmolzen. Letzterer befindet sich ca. 4 mm über der aus amalgamirtem Zink bestehenden lichtempfindlichen Platte P , die mittelst eines Schraubchens leicht an dem die Zuleitung vermittelnden, bei E eingeschmolzenen und mit Emailglas umhüllten Platindraht EE_1 befestigt werden kann. Sowohl der Ansatz A , wie auch der untere Theil des Recipienten bis zum Beginne des Schliffes S ist aussen

sorgfältig mit Schellackfirniss zur Erzielung einer guten Isolation überzogen.

Oberhalb der Quarzplatte Q war ein mit einer centralen Oeffnung OO' versehener Metallschirm LL_1 von ca. 30 cm Durchmesser angebracht. Das ultraviolette Licht wurde von einem kleinen, mit einer Leydenerflasche verbundenen Inductionsapparat (Maximalschlagweite 3 cm) geliefert, dessen etwa 1 mm lange Funken zwischen zwei Aluminiumspitzen rr' übersprangen. Das von diesen Funken ausgehende Licht zeigte sich trotz ihrer Kleinheit immerhin noch so wirksam, dass die Entladung negativer Electricität bei Anwendung einer Zinkplatte von 400 cm² Oberfläche noch in 1 m Entfernung deutlich wahrnehmbar war.

Sowohl LL_1 wie auch ein grosser cylindrischer Metallschirm, der zwischen dem Recipienten und dem Inductionsapparate Aufstellung gefunden hatte, waren metallisch mit der Gasleitung des Hauses verbunden.

Meist wurde das folgende Beobachtungsverfahren eingeschlagen: Nachdem die Platte P frisch amalgamirt und mit reinem Leinen sorgfältig abgerieben war, wurde sie an den Draht EE_1 angeschraubt. Man schloss alsdann

den Recipienten, evacuirte bis auf ca. 5 mm Quecksilberdruck und verband EE_1 und damit auch die lichtempfindliche Platte leitend mit einem in Volt auscalibrierten Exner'schen Electroskope. Der Platinring R wurde bei allen Versuchen zur Erde abgeleitet. Vermittelst einer trockenen Säule ertheilte man dann der Zinkplatte eine gewisse negative Anfangsladung V_0 und bestimmte darauf den Rest der Ladung V_t , der nach t'' Belichtung vorhanden war. Die Differenz $V_0 - V_t$ gibt so die Abnahme der Ladung während der Dauer der Belichtung. Zur genauen Feststellung der letzteren war im primären Strom des Inductionsapparates ein Quecksilbercontact eingeschaltet, der im Momente Null geschlossen und nach t'' wieder geöffnet wurde. Für vergleichende Messungen ist hierbei ein möglichst gleichmässiger Gang des Platinunterbrechers unerlässlich. Die unveränderte Tonhöhe des vibrierenden Hammers gibt hierfür genügende Bürgschaft.

Um die lichtelectrische Entladung in einem magnetischen Felde bewirken zu können, befand sich der Apparat ein für allemal zwischen den horizontal verlaufenden Schenkeln eines kleinen Electromagnets von ca. 20 cm Schenkellänge und ca. 5 cm Polabstand angebracht. Die Anordnung war dabei so getroffen, dass der Platinring R in der Verbindungslinie der Magnetpole lag. War die Abnahme der Entladung für den Fall, dass der Electromagnet nicht in Thätigkeit, in der oben angegebenen Weise bestimmt, so wurde unmittelbar darauf eine zweite Messung unter sonst ungeänderten Versuchsbedingungen im magnetischen Felde vorgenommen.

Hierbei treten von einem Gasdrucke von ca. 5 mm abwärts an deutliche Unterschiede in der Entladungsgeschwindigkeit ein, je nachdem der Electromagnet in Thätigkeit gesetzt ist oder nicht. Bei den minimalsten Drucken vermochte man das Zusammenfallen der Aluminiumblättchen des Electroskops durch Erregung des Electromagnets so zu verlangsamen, dass es den Anschein hatte, als sei die entladende Kraft des Lichtes fast aufgehoben. In dem Augenblicke, in welchem der Strom des Electromagnets geöffnet wurde, setzten dann die Aluminiumblättchen ihre anfängliche Bewegung weiter fort, um bei erneutem Stromschluss wieder innezuhalten u. s. f.

Wir haben die geschilderte Erscheinung sowohl wahrgenommen bei Verwendung von amalgamirten Zinkplatten, wie auch frisch ausgeglühten Platinplatten. Ferner trat sie mit gleicher Deutlichkeit wie in verdünnter Luft auch in verdünntem Kohlensäureanhydrid, Wasserstoff und Sauerstoff auf. In der folgenden Tabelle ist die Abnahme der Entladung in den genannten Gasen bei erregtem oder nicht erregtem Electromagnet angegeben.

Tabelle I.

A. Inhalt des Recipienten: Luft.
 Anfängliche Ladung: -270 Volt.
 Dauer der Belichtung: 5 Secunden.

Druck in mm	Bemerkungen	$V_0 - V_t$ in 5'' (Volt)	Differenz in Volt
10	ohne Magnet	125	4
	mit Magnet	121	
0,15	ohne Magnet	270	108
	mit Magnet	172	
0,05	ohne Magnet	251	90
	mit Magnet	161	
0,0002	ohne Magnet	157	73
	mit Magnet	84	

B. Inhalt des Recipienten: CO_2 .
 Anfängliche Ladung: -270 Volt.
 Dauer der Belichtung: nur 2''

Druck in mm	Bemerkungen	$V_0 - V_t$ in Volt	Differenz in Volt
1,1	ohne Magnet	270	0
	mit Magnet	270	
0,33	ohne Magnet	250	74
	mit Magnet	176	
0,005	ohne Magnet	270	116
	mit Magnet	154	
0,0002	ohne Magnet	158	66
	mit Magnet	92	

C. Inhalt des Recipienten: Wasserstoff.
 Anfängliche Ladung: -270 Volt.
 Dauer der Belichtung: $5''$.

Druck in mm	Bemerkungen	$V_0 - V_t$ in Volt	Differenz in Volt
0,6	ohne Magnet	270	40
	mit Magnet	230	
0,24	ohne Magnet	270	92
	mit Magnet	178	
0,08	ohne Magnet	196	74
	mit Magnet	122	
0,002	ohne Magnet	170	64
	mit Magnet	106	

D. Inhalt des Recipienten: Sauerstoff.
 Anfängliche Ladung: -270 Volt.
 Dauer der Belichtung: $5''$.

Druck in mm	Bemerkungen	$V_0 - V_t$ in Volt	Differenz in Volt
0,3	ohne Magnet	150	25
	mit Magnet	125	
0,1	ohne Magnet	122	40
	mit Magnet	82	
0,02	ohne Magnet	69	27
	mit Magnet	42	
0,0002	ohne Magnet	49	25
	mit Magnet	24	

Die ausserordentlich grosse Entladungsgeschwindigkeit in CO_2 (bei dem einmal gewählten Abstände der Funkenstrecke von der Zinkplatte durfte hier die Belichtungszeit zwei Secunden nicht übersteigen) stimmt gut mit dem von E. Wiedemann und H. Ebert¹⁾ aufgefundenen lichtelectrischen Verhalten dieses Gases überein.

Da ultraviolette Licht auf jede beliebige, in dem Recipienten befindliche Metalloberfläche entladend wirkt, so wird, wenn man sich etwa zwei Metallelektroden A und B in dem Apparate angebracht denkt, sowohl in der Richtung AB , wie auch in der Richtung BA ein photoelectrischer Strom geschickt werden können. Verwendet man als Electrode A die amalgamirte Zinkplatte, als Electrode B ein

1) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. 33. p. 241. 1888.

einseitig aufgeschlitztes, cylindrisches blankes Messinggeflecht, das man in den abnehmbaren Theil des Recipienten so hineinschiebt, dass es federnd gegen den zur Erde abgeleiteten Platinring drückt, so lässt sich, namentlich bei etwas schiefer Incidenz des ultravioletten Lichtes leicht ein Strom erzeugen, bei welchem die Zinkplatte, jenachdem man ihr eine positive oder negative Anfangsladung ertheilte, die Rolle der Anode oder der Kathode des lichtelectrischen Stromes spielt. Lässt man auf diese Ströme den Electromagnet einwirken, so zeigt sich, gerade wie bei den entsprechenden Versuchen mit galvanisch glühenden Drähten ¹⁾, die Geschwindigkeit der Entladung von der Orientirung der Magnetpole und der Richtung des die Strecke AB oder BA durchfliessenden Stromes abhängig. Schaltet man daher in den Schliessungsstrom des Electromagnets eine Wippe ein, so ergeben sich in bestimmter Zeit verschiedene Abnahmen δ je nach der Stellung des Commutators. Die letzteren sind in den mitgetheilten Beobachtungsreihen mit: „Magnet #“ und „Magnet $\times$ “ bezeichnet. Die Unterschiede zwischen Magnet # und Magnet $\times$ erfolgen in entgegengesetztem Sinne, wenn man den lichtelectrischen Strom in der entgegengesetzten Richtung den Apparat durchströmen lässt. Vgl. Tab. II.

Tabelle II.

Inhalt des Recipienten : Luft
 Druck in Millimetern = 0,012
 Dauer der Belichtung 10''

Die amalgamirte Zinkplatte ist:

	A. Kathode:	B. Anode:
1) Ohne Magnet:	$\delta = 146$ Volt	$\delta = 163$ Volt
2) Magnet #:	$\delta = 102$ „	$\delta = 69$ „
3) Magnet $\times$:	$\delta = 85$ „	$\delta = 103$ „
4) Ohne Magnet:	$\delta = 154$ „	$\delta = 163$ „

II. Versuche mit Tageslicht.

Gegen die bislang mitgetheilten Versuche mit Funkenlicht lässt sich der an sich nicht unberechtigte Einwand erheben, dass der in der Nähe der Funken befindliche Electromagnet eine electrodynamische Einwirkung auf die letzteren umhüllende Lichthülle ausübe und so vielleicht eine

1) J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. I. c. p. 1244.

Verringerung der Intensität des ultravioletten Lichtes herbeiführe. Dieser Einwand fällt jedoch, da die gleiche Entladungshemmung auch unter Verwendung von Tageslicht bei dem in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Apparate beobachtet werden kann.

Die Entladung geht hier an der Oberfläche des Natriumamalgames mit einer solchen Energie vor sich, dass man vortheilhaft die statischen Ladungen durch stetige ersetzt, indem man das lichtempfindliche Metall mit dem negativen Pol einer galvanischen Batterie oder trockenen Säule und zugleich mit dem Electroskope in leitende Verbindung bringt und den im magnetischen Felde befindlichen Platinring zur Erde ableitet.

Alsdann wird die Bestimmung der Entladungsgeschwindigkeit nach der soeben geschilderten Methode überflüssig, da je nach der Intensität des verwandten Lichtes stets ein bestimmter Bruchtheil der ursprünglichen Spannung des negativen Poles der Batterie zurückbleibt. Jede Entladungshemmung bei sonst ungeänderter Intensität des Lichtes gibt sich durch eine Steigerung der Spannung an dem mit dem belichteten Metall und der Säule verbundenen Exner'schen Electroskope kund. In Tab. III ist eine derartige Versuchsreihe mitgetheilt.

Tabelle III.

Versuche mit Tageslicht.

Die Amalgamfläche ist mit dem negativen Pol einer aus 200 Platin-Zink-Wasserelementen bestehenden Batterie verbunden; in die Zuleitung ist ein Leinenfaden von ca. 3 cm Länge eingeschaltet; der Ring des Apparates und der positive Pol der Batterie sind zur Erde abgeleitet.

1) Zimmer fast ganz finster:	Divergenz: 18,5	Volt: 168
2) Tageslicht eingelassen; ohne Magnet:	" 4,5	" 44
3) " " ; mit Magnet #:	" 11,5	" 120
4) " " ; mit Magnet x:	" 16,5	" 156
5) " " ; ohne Magnet:	" 4,5	" 44
6) Zimmer wieder fast ganz finster:	" 18,5	" 168

Für Demonstrationszwecke lässt sich dieser Versuch noch in folgender Weise abändern:

Man wähle die Spannung der mit dem Amalgam verbundenen Säule so hoch, dass die Blättchen des Electroskopes im verfinsterten Zimmer in bestimmten Zeitintervallen an die Wandungen anschlagen. Sobald man jetzt Tageslicht eintreten lässt (meist genügt im Sommer das zerstreute Tageslicht in einem durch Fenster verschlossenem Zimmer), so sinkt die Spannung so weit, dass das Durchschlagen der Blättchen aufhört, um sofort auch bei Belichtung wieder einzutreten, sobald der Strom des in der angegebenen Weise geordneten Electromagneten geschlossen wird. — In dem Falle, dass die gewählte Electricitätsquelle zu ergiebig ist, tritt keine Spannungsänderung am negativen Pole bei Belichtung des Apparates ein. Alsdann ist der Widerstand der Gasstrecke zwischen Ring und Amalgam zu gross im Verhältniss zum inneren Widerstande der betreffenden Säule. Man muss dann in die Zuleitung zum negativen Pol einen Leiter von grossem Widerstande, am einfachsten einen Leinenfaden (vgl. Tab. III) von einigen Centimetern Länge einschalten.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Electricitätsbewegung in den für die Verwendung von Tageslicht construirten Apparaten durchaus einseitig ist, da letzteres auf Platin keine entladende Wirkung ausübt. Die zuletzt geschilderten Versuche gelingen also nur, wenn das Amalgam mit dem negativen Pole der Säule in leitende Verbindung gebracht wurde.

Die im vorstehenden geschilderten Versuche scheinen uns nicht ohne Bedeutung für die Auffassung der lichtelectrischen Vorgänge überhaupt zu sein.

Nach den Versuchen von Lenard und Wolf¹⁾ über die Zerstäubung durch ultraviolette Bestrahlung ist von verschiedenen Seiten die Ansicht geäussert worden, dass das Entweichen der negativen Electricität während der Einwirkung des Lichtes durch Vermittelung des abgeschleuderten Staubes geschehe. Eine Einwirkung des Magneten auf die durch das Licht gebildeten Staubtheilchen erscheint wenig wahrschein-

1) Lenard u. Wolf, l. c.

lich (wir würden ähnlich wie bei unseren glühelectrischen Untersuchungen hierauf bezügliche Versuche gemacht haben, wenn uns eine ultraviolette Lichtquelle genügender Intensität zur Verfügung stände). Dagegen ist eine unmittelbare electro-dynamische Ablenkung der das Gas durchsetzenden Stromlinien zu erwarten, wodurch dann eine Vergrösserung des Widerstandes gemäss den in unserer p. 166 citirten Abhandlung durchgeführten Betrachtungen sich ergeben würde. Es scheint somit in unseren Versuchen ein Argument für die Ansicht von Righi zu liegen, der den Gastheilchen die Rolle der Electricitätsträger zuweist, und zwar wären dieselben — falls man die Giese-Schuster'sche Hypothese zu Grunde legt — wie bei den entsprechenden glühelectrischen Phänomenen als im Austausch ihrer Ionen begriffen zu denken, solange sie die Electricitätsbewegung vermitteln. Dass etwa die Electricitätsübertragung aus der belichteten Fläche zunächst auf adsorbierte Gasschichten erfolge, ist nach unseren Versuchen an frisch sich bildenden Amalgamflächen nicht anzunehmen; es müssen dem freien Gasraume entstammende Theilchen sein, welche sich bei Berührung mit der belichteten Fläche electrisch laden. Wir möchten hier die Ansicht aussprechen, dass die Wirkung des Lichtes vielleicht eine unmittelbare ist, in der Art, dass die den Lichtstrahl ausmachende Vibrationsbewegung den Austritt freier Electricität auf die Gasmolecüle ermöglicht. Wie etwa eine geladene Leydener Flasche, in deren Schliessungskreis eine Unterbreckungsstrecke von passender Grösse eingeschaltet worden ist, durch electrische Oscillationen, auf welche sie resonirt, zur Entladung gebracht wird, so kann man sich vorstellen, dass die Lichtwellen in den Molecülen der belichteten electrisirten Fläche, resp. des umhüllenden Gases, wenn eine der eigenen electrischen Schwingungsperioden dieser Molecüle mit der des auffallenden Lichtes übereinstimmt, stehende Schwingungen hervorrufen, welche zu einem unmittelbaren Uebergang der Electricität auf die Gasmolecüle und dadurch zu einer Zertrümmerung der letzteren führen.

Für diese Auffassung spricht, dass die Anzahl der lichtelectrisch wirksamen Substanzen um so grösser wird, je kleiner die Wellenlänge des verwandten Lichtes ist, denn die

Resonanz auf eine Schwingung ist im allgemeinen um so gesicherter, je kleiner die Periode derselben ist.

Ob man dem Umstande, dass ein für Tages- und Sonnenlicht sehr empfindlicher phosphorescirender Körper, die Balmain'sche Farbe¹⁾, sich für dasselbe auch lichtelectrisch wirksam zeigt, Gewicht beimessen darf, scheint uns fraglich; jedenfalls würde er für unsere Ansicht sprechen, wenn man die Phosphorescenz als eine Resonanzerscheinung deuten darf.

Die Einseitigkeit der Electricitätsbewegung und die Erregung electrisch neutraler Flächen unter der Einwirkung des Lichtes würde allerdings noch besondere Annahmen über eine electromotorische Kraft an der Grenze von Gasen und leitender Substanz erfordern, wie sie auch von A. Schuster und Lehmann vorausgesetzt ist.

Wolfenbüttel, im Juli 1890.

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 38. p. 507. 1889.

III. *Electromotorische Kräfte an der Grenzfläche chemisch gleicher Salzlösungen von verschiedener Concentration; von F. Paschen.*

In einem früheren Aufsatze¹⁾ habe ich die einfache Methode beschrieben, welche die electromotorische Kraft zwischen zwei electrolytischen Lösungen mit erheblicher Genauigkeit zu messen gestattet. Die folgenden Messungen schliessen sich an das dort zuletzt gegebene Beispiel an, in welchem ich fand, dass zwischen zwei Zinksulfatlösungen von den resp. specifischen Gewichten 1,435 und 1,034 ($t = 16,6^\circ \text{C.}$) eine zur verdünnten hin gerichtete electromotorische Kraft von 0,0359 Dan. bestehe. Ich bedurfte der Kenntniss derartiger Concentrationskräfte zu Versuchen, welche ich in der Vermuthung eines Zusammenhanges zwischen der Diffusion in der Grenzschicht und dieser Kraft unternahm. Da sich indessen die Experimente, welche zu dieser Vermuthung Anlass gaben, als nicht beweisend herausstellten, theile ich wenigstens die bezeichneten Messungen mit. Dieselben sind wegen der Kleinheit der zu bestimmenden Werthe geeignet, die Empfindlichkeit der Quecksilberstrahlelectrode selbst bei Messungen feinster Art zu zeigen, und ergeben ausserdem auf sehr directem Wege einige Thatsachen aus einem bisher der experimentellen Erforschung noch fast ganz verschlossenen Gebiete.

Die Versuchsanordnung war genau wie früher.²⁾ Dasselbe Capillarelectrometer und eine Strahlelectrode von 230 cm Quecksilberhöhe und von äusserst ruhigem Strahle dienten zur Messung. Ich bediene mich derselben Bezeichnungen, wie dort und gebe alle Zahlen in Dan. an, dessen Voltwerth stets bemerkt wird. Zu betonen ist nochmals, dass dieser

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42. 1890; l. c. bezieht sich stets hierauf.

2) F. Paschen, l. c. p. 64.

Werth vor und nach jeder Beobachtungsreihe ermittelt wurde, ebenso, wie die Electrometercurve.

Die Lösungen befinden sich in zwei verschiedenen Näpfen. Ein Heber, der mit der einen Lösung gefüllt und gegen die andere durch ein Stück Kälberblase¹⁾ geschlossen ist, verbindet sie.²⁾ Zunächst kamen sogenannte „Concentrationsketten“ zur Untersuchung.

Versuch I.

Zinksulfatlösungen I und II mit Electroden aus amalgamirtem Zink.

Bei dieser Anordnung zeigten sich nicht die im letzten Beispiel der früheren Mittheilung störenden Unregelmässigkeiten. Die Messung der Kraft des ganzen Elementes controllirt ihre Constanz. Man kann sich davon überzeugen, dass dieselbe mit der aus den Einzelmessungen berechneten übereinstimmt. Es seien zunächst die vollständigen Beobachtungsdaten für drei Reihen mitgetheilt. Die Zahlen werden nach den anfangs beigefügten Erläuterungen verständlich sein.

1) Diese ist ohne Einfluss. Ein Concentrationselement (aus Zinksulfat) wurde so eingerichtet, dass der mit einer Blase geschlossene Heber gegen einen capillaren ohne Blase vertauscht werden konnte, ohne dass dadurch sonst etwas (die Concentration der Lösungen um die Electroden) geändert wurde. Diese Vertauschung brachte nicht den geringsten Unterschied. Ebenso ist es gleichgültig, ob die Lösungen unter gleichem Druck an die Blase grenzen oder nicht. Die eine befand sich in einem verticalen 300 cm hohen, unten mit der Blase gegen die andere verschlossenen Glasrohre; das Rohr trug unten noch einen Abflusshahn zur bequemen und schnellen Aenderung der Flüssigkeitssäule im Rohr und die eingekittete Electrode dieser Flüssigkeit. (Ein Versuch mit der gleichen Flüssigkeit im Rohr und unten im Napf zeigte, dass dieser auf die Electrode ausgeübte Druck keinen Einfluss hatte; die Kraft des Elementes war und blieb Null.) Wieder ergab sich nicht die geringste Aenderung der Kraft des Elementes mit der Höhe der Flüssigkeit im Rohr. Da diese Aenderungen nur die Grenzfläche zwischen den Flüssigkeiten betreffen und sonst im Element Alles ungeändert bleibt, so sind dieselben ohne Einfluss auf die Kraft zwischen den Flüssigkeiten.

2) Alle Salze waren als puriss. gekauft. Sie sollen angeblich von der Firma Merck stammen.

A. 1 Dan. = 1,0761 Volt.

Spec. Gew. von I = 1,406 bei 18,4° C.¹⁾

„ „ „ II = 1,054 „ 18,0° C.

Comp. Druck

$$1) \text{ Zn } \overleftarrow{\text{I}} \text{ II } \text{ Zn} = 33,5 \quad \overbrace{35,4 \quad 34,1 \quad 33,0}^{\text{gesond. Einstellungen}} \mid 34,0 = 0,0258 \text{ Dan.}$$

$$2) \text{ Zn } \overrightarrow{\text{II}} \text{ I } \text{ S} = 0,5 \text{ Dan.} + 74,7 \quad 77,0 \quad 76,2 \quad 77,0 \mid 76,2 = 0,5605 \text{ Dan.}$$

(Also die Messung des Restbetrages der Kraft nach Gegenschaltung von 0,5 Dan.).

$$3) \text{ Zn } \overrightarrow{\text{II}} \text{ S} = 0,5 + 107,1 \quad 108,2 \quad 107,5 \mid 107,6 = 0,5876 \text{ Dan.}$$

$$4) \text{ Zn } \overleftarrow{\text{I}} \text{ II } \text{ Zn} = 33,5 \quad 32,6 \quad 32,7 \quad 33,4 \mid 33,1 = 0,0251 \text{ Dan.}$$

$$5) \text{ Zn } \overrightarrow{\text{I}} \text{ II } \text{ S} = 0,5 + 83,7 \quad 85,5 \quad 83,8 (=0,5670) \quad 89,2 (=0,5715) \quad 87,1$$

Mittel: 85,9 = 0,5687 Dan.

$$6) \text{ Zn } \overrightarrow{\text{I}} \text{ S} = 0,5 + 45,8 \quad 46,8 \quad 46,3 \mid 46,3 = 0,5358 \text{ Dan.}$$

$$7) \text{ Zn } \overleftarrow{\text{I}} \text{ II } \text{ Zn} = 34,0 \quad 33,8 \mid 33,9 = 0,0257 \text{ Dan.} \quad \text{Es folgt:}$$

$$\overrightarrow{\text{I}} \text{ II} = 0,0271 \text{ aus 2) u. 3) } 0,0329 \text{ aus 5) u. 6) } \mid 0,0300 \text{ Dan.}$$

B. Spec. Gew. I = 1,406 $t = 18,2$

II = 1,163 $t = 18,5$.

$$1) \text{ Zn } \overleftarrow{\text{I}} \text{ II } \text{ Zn} = 22,6 \quad 21,7 \quad 21,8 \mid 22,0 = 0,0164 \text{ Dan.}$$

$$2) \text{ Zn } \overrightarrow{\text{II}} \text{ I } \text{ S} = 0,5 + 66,7 \quad 66,3 \quad 67,1 \mid 66,7 = 0,5526 \text{ Dan.}$$

$$3) \text{ Zn } \overrightarrow{\text{II}} \text{ S} = 0,5 + 88,2 \quad 87,0 \quad 86,5 \mid 87,2 = 0,5699 \text{ Dan.}$$

$$4) \text{ Zn } \overleftarrow{\text{I}} \text{ II } \text{ Zn} = 21,8 \quad 21,3 \quad 22,0 \mid 21,7 = 0,0162 \text{ Dan.}$$

$$5) \text{ Zn } \overrightarrow{\text{I}} \text{ II } \text{ S} = 0,5 + 67,3 \quad 67,2 \quad 67,3 \mid 67,3 = 0,5530 \text{ Dan.}$$

$$6) \text{ Zn } \overrightarrow{\text{I}} \text{ S} = 0,5 + 47,4 \quad 46,6 \quad 47,1 \mid 47,0 = 0,5364 \text{ Dan.}$$

$$7) \text{ Zn } \overleftarrow{\text{I}} \text{ II } \text{ Zn} = 22,4 \quad 21,9 \mid 22,2 = 0,0166 \text{ Dan.} \quad \text{Es folgt:}$$

$$\overrightarrow{\text{I}} \text{ II} = 0,0173 \text{ aus 2) u. 3) } 0,0166 \text{ aus 5) u. 6) } \mid 0,0170 \text{ Dan.}$$

C. Spec. Gew. I = 1,163 $t = 18,5$

vorher II = 1,055 $t = 18,0$.

$$1) \text{ Zn } \overleftarrow{\text{I}} \text{ II } \text{ Zn} = 12,9 \quad 12,4 \mid 12,7 = 0,0096 \text{ Dan.}$$

$$2) \text{ Zn } \overrightarrow{\text{II}} \text{ I } \text{ S} = 0,5 + 102,3 (=0,5823) \quad 97,0 (=0,5780) \quad 99,6 \quad 99,9 \quad 98,9$$

Mittel: 99,9 = 0,5802 Dan.

1) Zugleich Temperatur der Lösungen unmittelbar vor oder nach der Messung. Die Aenderung der Temperatur während der Messung betrug höchstens 1° C.

- 3) $\text{Zn} \mid \text{II} \mid \text{S} \xrightarrow{\quad} = 0,5 + 109,7 (=0,5892) \quad 109,0 \quad 109,2 (=0,5891)$
 $\xleftarrow{\quad} 105,9 (=0,5860) \quad 106,8 \quad 108,1 = 0,5880 \text{ Dan.}$
- 4) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Zn} = 6,9 (=0,0052) \quad 7,5 = 0,0056 \text{ Dan.}$
- 5) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{S} \xrightarrow{\quad} = 0,5 + 96,1 \quad 94,9 (=0,5763) \quad 98,4 \quad 95,8 \quad 98,4 (=0,5793)$
 $\xleftarrow{\quad} 95,9 \quad 96,6 = 0,5777 \text{ Dan.}$
- 6) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{S} \xrightarrow{\quad} = 0,5 + 88,6 \quad 88,6 \quad 88,2 \quad 89,0 \quad 88,6 - 0,5708 \text{ Dan.}$
- 7) $\text{Zn} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Zn} = 14,9 (=0,0111) \quad 14,3 \quad 14,1 \quad 13,2 (=0,0099)$
 $\xleftarrow{\quad} \text{nach 10} \quad 11,6 (=0,0086 \text{ Dan.})$
- Zn_{II} heraus und wieder eingesetzt: 23,4 Es folgt:
- $\text{I} \mid \text{II} \xrightarrow{\quad} = 0,0078 \text{ aus 2) u. 3) } 0,0069 \text{ aus 5) u. 6) } \mid 0,0074 \text{ Dan.}$

Spec. Gew. nacher, da der Heber versehentlich mit I gefüllt war: $\text{I} = 1,162 \quad t = 18,8$
 $\text{II} = 1,060 \quad t = 18,8.$

Zufällig ergeben sich bei den letzten verdünnten Lösungen trotz der Inconstanz des ganzen Elementes noch übereinstimmende Werthe, welche indessen an Grösse die möglichen Beobachtungsfehler übertreffen.

Die folgenden Messungen haben mit Ausnahme der nächsten in Kupfersulfat, welche grössere Unregelmässigkeiten aufwies, sämmtlich Anspruch auf die gleiche Genauigkeit, wie die eben ausführlich gegebenen. Die beigegeführten Nummern beziehen sich auf die Beobachtungsreihenfolge.

Versuch II.

Kupfervitriollösungen mit Electroden aus blank geschmirgeltem Kupferblech.

1 Dan. = 1,0753 Volt.

Spec. Gew. der Lösungen: $\text{I} = 1,167 \quad t = 17,2$
 $\text{II} = 1,0261 \quad t = 17,4.$

$\text{Cu} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{Cu} = 0,0090 (1) \quad 0,0140 (4) \quad 0,0156 (7)$

$\text{Cu} \mid \text{II} \mid \text{I} \mid \text{S} = 0,0192 (2) \quad \text{Cu} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{S} = 0,1006 (5)$

$\text{Cu} \mid \text{II} \mid \text{S} = 0,0751 (3) \quad \text{Cu} \mid \text{I} \mid \text{S} = 0,0340 (6)$
 $\xleftarrow{\quad} 0,0559 \quad \xleftarrow{\quad} 0,0666$

$\text{II} \mid \text{I} \xrightarrow{\quad} = 0,0610$

Ein anderer, ebenso unregelmäss. Versuch ergab $0,0494$
Mittel $0,0552$

Die Abweichungen in den Einzelwerthen finden sich in der Inconstanz des ganzen Elementes wieder. Es schwankten

ebenso die Kräfte an den Electroden (sie nahmen allmählich ab).

Die Handhabung der Strahlelectrode ist in diesem Electrolyten etwas schwieriger, wie bereits früher bemerkt.¹⁾

Versuch III.

Bleiacetatlösungen mit Electroden aus (gewalztem) Bleiblech.

1 Dan. = 1,0753. Volt.

Spec. Gew. der Lösungen: I = 1,238 $t = 18,5$
II = 1,032 $t = 18,2$.

Pb | I | II | Pb = 0,0152 (1) 0,0150 (4) 0,0143 (7)

$\leftarrow \frac{\text{Pb} \mid \text{II} \mid \text{I} \mid \text{S}}{\text{Pb} \mid \text{II} \mid \text{S}} = 0,1609 (2) \quad \text{Pb} \mid \text{I} \mid \text{II} \mid \text{S} = 0,0736 (5)$

$\frac{\text{Pb} \mid \text{II} \mid \text{S}}{\text{Pb} \mid \text{I} \mid \text{S}} = \frac{0,0884 (3)}{0,0725} \quad \frac{\text{Pb} \mid \text{I} \mid \text{S}}{\text{II} \mid \text{I}} = \frac{0,1475 (6)}{0,0739}$

$\frac{\text{II} \mid \text{I}}{\text{Mittel}} = 0,0732$

Ein zweiter, ebenso regelmässiger Versuch ergab $\frac{0,0722}{\text{Mittel } 0,0727}$

Versuch IV.

Chlorkalium zwischen Quecksilberelectroden.²⁾

1 Dan. = 1,0750 Volt.

A. Spec. Gew. I = 1,168 $t = 17,6$
II = 1,016 $t = 17,6$.

Hg | I | II | Hg = 0,1025 (1) 0,1028 (4) 0,1020 (7)

$\frac{\text{Hg} \mid \text{II} \mid \text{I}}{\text{Hg} \mid \text{II}} = 0,5862 (2) \quad \frac{\text{Hg} \mid \text{I} \mid \text{II}}{\text{Hg} \mid \text{I}} = 0,3996 (5)$

$\frac{\text{Hg} \mid \text{II}}{\text{II} \mid \text{I}} = \frac{0,5018 (3)}{0,0844} \quad \frac{\text{Hg} \mid \text{I}}{\text{Ferner als Mittel:}} = \frac{0,4857 (6)}{0,0861}$

$\frac{\text{II} \mid \text{I}}{\text{Hg} \mid \text{I}} = 0,0853$

Ein anderer Vers. v. gleich. Regelmässigkeit gab: $\frac{0,0861}{\text{Mittel } 0,0857}$ $\frac{\text{Hg} \mid \text{II}}{\text{Hg} \mid \text{II}} = 0,5022$

1) F. Paschen, l. c. p. 65.

2) Mit welchen sich das abfliessende Quecksilber vereinigte. Wurde es besonders aufgefangen, so ergab sich kein Unterschied; ebenso in Versuch V (Durchmesser meiner Näpfe 10 cm, Höhe der Flüssigkeitsschichten in ihnen 3 cm. Vgl. l. c. p. 67 Anm.).

B. Spec. Gew. I = 1,011 $t = 17,7$
 II = 1,000 $t = 17,2$.

$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{I} \quad \text{II} \\ \hline \end{array} \text{Hg}$	= 0,0627 (1)	0,0551 (4)	0,0590 (7)	
$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{II} \quad \text{I} \\ \hline \end{array}$	= 0,5610 (2)	$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{I} \quad \text{II} \\ \hline \end{array}$	= 0,4720 (5)	
$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{II} \\ \hline \end{array}$	= 0,5306 (3)	$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{I} \\ \hline \end{array}$	= 0,5070 (6)	
	0,0304		0,0350	
		I II = 0,0327		Ferner als Mittel:
Ein anderer Versuch verlief analog und gab:		0,0343		Hg I = 0,5055
		Mittel 0,0335		Hg II = 0,5298

Versuch V.

Salzsäurelösungen zwischen Quecksilberelectroden.

1 Dan. = 1,0750 Volt.

Spec. Gew. I = 1,020 $t = 18,0$
 II = 1,008 $t = 18,0$.

$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{I} \quad \text{II} \\ \hline \end{array} \text{Hg}$	= 0,0451 (1)	0,0432 (4)	0,0401 (7)	
$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{II} \quad \text{I} \\ \hline \end{array}$	= 0,5593 (2)	$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{I} \quad \text{II} \\ \hline \end{array}$	= 0,4655	
$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{II} \\ \hline \end{array}$	= 0,5051 (3)	$\text{Hg} \begin{array}{c} \text{I} \\ \hline \end{array}$	= 0,5153	
	0,0542		0,0498	
		I II = 0,0520		Ferner als Mittel:
Ein anderer Versuch verlief analog und gab:		0,0529		Hg I = 0,5133
		Mittel 0,0525		Hg II = 0,5061

Wir stellen die in Volt umgerechneten Ergebnisse zusammen. In der folgenden Tabelle sind die Zahlen der dritten Spalte aus den Procentgehalten berechnet, welche den betreffenden Tabellen im Leitfaden von F. Kohlrausch entnommen sind. $\text{II} \mid \text{I} / \Delta$ würde (in Volt) die electromotorische Kraft zwischen zwei Lösungen vorstellen, deren Concentration (Anzahl Gramme in 100 ccm H_2O) sich um 1 g unterscheiden, wenn die Concentrationen selbst ohne Einfluss wären. m = Moleculargewicht. Die Zahlen der letzten Spalte geben die relative electromotorische Kraft zwischen zwei Lösungen, deren Concentrationen (Anzahl Molecüle im gleichen Volumen) sich um die gleiche Anzahl Molecüle unterscheiden. I ist stets die concentrirtere Lösung.

Lösung	Spec. Gew.	Gramm in 100 cem H ₂ O	← J	II I Volt ←	II I J ←	m. II I J ←
ZnSO ₄	1,436 ¹⁾	50,6				
	1,034 ¹⁾	3,4	47,2	0,0386	0,0,819	0,132
	1,406	45,6				
	1,054	5,7	39,9	0,0323	0,0,810	0,131
	1,406	45,6				
	1,163	17,1	28,5	0,0183	0,0,643	0,104
	1,163	17,1				
CuSO ₄	1,057	5,8	11,3	0,0080	0,0,703	0,114
	1,167	18,3				
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	1,026	2,6	15,7	−0,0594	−0,00378	−0,602
	1,238	37,8				
KCl	1,032	4,5	33,3	−0,0782	−0,00235	−0,762
	1,168	32,5				
HCl	1,016	2,6	29,9	0,0921	0,00308	0,229
	1,011	1,8				
	1,000	0,15	1,65	0,0360	0,0217	1,63
HCl	1,020	4,4				
	1,008	1,8	2,6	0,0565	0,0218	0,792

Zu dem, was man aus dieser Tabelle leicht ersehen kann, vermag ich nichts allgemeines über diese einfache Gattung der Flüssigkeitskräfte hinzuzufügen.

Betreffs der Publicationen des Hrn. J. Moser ²⁾ über Verdünnungsconstanten erlaube ich mir die Bemerkung, dass man nach seiner Darstellung glauben könnte, es sei die von ihm bestimmte und so benannte Verdünnungsconstante ein Characteristicum der betreffenden Salzlösung. Es ist wohl unnöthig, hierauf näher einzugehen, da die Theorie des Hrn. v. Helmholtz, welche Moser's Experimente veranlasste, der electromotorischen Kraft der sogenannten Concentrations-elemente eine ganz andere Bedeutung zuschreibt. Der Einfluss der Concentration auf die Kraft M/L an der Electrode M (L ist der Electrolyt) kann so gross sein, dass dieser der Kraft des ganzen Elementes sogar eine andere Richtung verleiht, als die Kraft zwischen den Lösungen hat (ZnSO₄ zwischen Zinkelectroden). Wählt man dann für dieselben zwei Lösungen Electroden aus einem anderen Metall M_1 , welches sich ebenfalls der Flüssigkeit gegenüber chemisch indifferent verhält; dessen

1) Dem letzten Beispiel der früheren Mittheilung entnommen.
2) Eine Zusammenstellung derselben findet sich Wien. Ber. 94. p. 115. 1886. Einige Ausstellungen an denselben s. W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. August 1890. p. 165.

Kraft M_1/L aber weniger von der Concentration beeinflusst wird, so erhält die Kraft des Elementes (kein Concentrationselement mehr) die Richtung derjenigen zwischen den Flüssigkeiten (ZnSO_4 zwischen Hg-Electroden.¹⁾ Das Element blieb stets so gut wie geöffnet.).

Eine Theorie der oben gemessenen Kräfte hat Hr. W. Nernst²⁾ gegeben. Nach derselben soll die electromotorische Kraft in Volt zwischen zwei Lösungen des gleichen Salzes dargestellt werden durch den Ausdruck:

$$I \mid II = 0,860 T \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{p_1}{p_2} 10^{-4}; \quad T = \text{absolute Temp.}$$

p_1 } osmot. Druck des Salzes { I I soll die concentrirtere
 p_2 } in den Lösungen { II, sein, also $p_1 > p_2$,

$\frac{u}{v}$ } absolute Wanderungsgeschwindigkeiten des $\frac{\text{Kation}}{\text{Anion}}$ des Salzes.

Die Richtung ist die des Pfeiles, wenn $u > v$ und umgekehrt, wenn $u < v$ ist.

Diese Formel hat nach Nernst zunächst nur für Salze einwerthiger Metalle und sehr verdünnte Lösungen Gültigkeit.

Die sich an die Theorie anschliessenden Versuche von Nernst bestehen in der Messung von Ketten mit vier verschiedenen Flüssigkeitslösungen. Die electromotorischen Kräfte an den Electroden heben sich gegenseitig auf, da letztere sich in gleichen Salzlösungen befinden. Die Zusammenstellung der vier Flüssigkeiten zu der Kette geschieht im übrigen unter Zugrundelegung eines allgemeinen Principes (in anderer Weise, als bei J. Worm Müller) in der Absicht, dass sich zwei Flüssigkeitskräfte ebenfalls aufheben sollen. Die Differenz der noch bleibenden zwei ergibt dann die Messung; diese stimmt mit der aus der Formel berechneten Differenz für mehrere Beispiele.

Abgesehen davon, dass diese Messungen keine einzelne Kraft ergeben können (wie auch diejenigen von J. Worm Müller nicht), beruht das allgemeine Superpositionsprincip des Hrn. Nernst, wie seine ganze Theorie auf Principien.

1) F. Paschen, l. c. p. 68.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. August 1889. p. 136.

deren Gültigkeitsnachweis der Zukunft noch anheimgestellt ist. Dasselbe gilt von der analogen Theorie des Herrn M. Planck¹⁾, welche sich von derjenigen des Hrn. Nernst nicht wesentlich unterscheidet und zu denselben Resultaten gelangt.

Meine Resultate vermag ich nicht mit ihr in Einklang zu bringen. Abgesehen von den Zinksulfatlösungen, für welche die Richtung der beobachteten Kraft nicht mit derjenigen der Formel stimmt, müsste diese Theorie auf die Salzlösungen der Versuche IV B und V anwendbar sein. Allein wir finden für KCl eine ebenso grosse Kraft, wie für HCl bei gleichem Concentrationsunterschied, trotzdem die erstere nach der Formel (übrigens mit umgekehrtem Vorzeichen) fast verschwinden und die letztere wegen der grossen Beweglichkeit des H einen hohen Werth ergeben müsste. Unterscheiden sich die Lösungsgehalte durch eine gleiche Zahl Molecüle, so ergibt KCl sogar eine grössere Kraft als HCl.

Münster, den 22. Juli 1890.

1) M. Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890.

IV. *Eine Metallcontactpotentialdifferenz; von F. Paschen.*

Es gibt bekanntlich bisher keine Methode, um die Edlund'sche Hypothese über die electromotorische Kraft an der Berührungsstelle von Leitern erster Classe zu prüfen. Ein einfacher Weg wäre der, zwei der in einer früheren Mittheilung¹⁾ von mir beschriebenen Strahlelectroden mit verschiedenen geschmolzenen Metallen zu füllen, über einem geeigneten (geschmolzenen) Electrolyten fließen zu lassen und ihre Spannungsdifferenz zu bestimmen. Wenn sich herausstellt, was sehr wahrscheinlich, dass der Strahl dieser Metalle dieselben Eigenschaften hat, wie der des Quecksilbers, nämlich dass er an seiner Eintrittsstelle in den Electrolyten keine Potentialdifferenz aufweist, so ist die so bestimmte Spannungsdifferenz diejenige zwischen den geschmolzenen Metallen. Auch aus anderen Gründen wäre ein solcher Versuch wünschenswerth. Indess bietet seine Ausführung grosse Schwierigkeiten.

Glücklicherweise besitzen wir in den Amalgamen Metallcompositionen, welche zu derartigen Versuchen geeignet sind, und besonders zeichnet sich das Zinkamalgam dadurch aus, dass es sich bereits bei sehr geringem Gehalt an Zink, bei welchem es noch leichtflüssig genug ist, electromotorisch fast wie reines Zink verhält. Ich habe es zunächst vorgezogen, dieses Amalgam zu einem Versuche der beschriebenen Art zu verwenden.

Schon hier stellten sich erhebliche experimentelle Schwierigkeiten heraus. Der Strahl von noch so wenig zinkhaltigem Amalgam ist nicht von der Ruhe des Quecksilberstrahles zu erhalten. Sein Tropfenauflösungspunkt zuckt auf und nieder. Die Ausflussöffnung verstopft sich bald. Hauptsächlich erschwert die Beobachtung eine andere Eigenthümlichkeit des

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 62. 1890. (Hierauf bezieht sich stets l. c.)

Amalgamstrahles, welche wir weiter unten kennen lernen werden (p. 204). Je mehr Zink das Amalgam hält, um so lästiger treten diese Störungen hervor. Sehr geringhaltige Amalgame sind andererseits aus dem Grunde nicht beweisend, weil sich ihr electromotorisches Verhalten äusserst schnell ändert, und zwar in einer Weise, wie ich es in der einschlägigen Literatur nicht bemerkt finde. Ich sah mich genöthigt, dieses Verhalten erst genauer zu studiren.

Bezüglich des benutzten Capillarelectrometers und der übrigen Anordnungen verweise ich auf meine früheren Angaben.¹⁾

Electromotorisches Verhalten des Zinkamalgams.

Die Herstellung desselben geschah auf electrolytischem Wege. Das dazu benutzte Quecksilber war durch wochenlanges Stehen in verdünnter Salpetersäure und oftmaliges Umschütteln mit derselben gereinigt. Dann erhielt es unter Zinksulfat durch den electrolytischen Strom, dem als Anode eine (nicht amalgamirte) Zinkstange diente, seinen Zinkgehalt. Eine zweite Zinkstange (diese amalgamirt) tauchte in die gleiche Flüssigkeit eines zweiten Napfes, welche mit der des ersten (soll immer Amalgamations-Napf A. N. genannt werden) heberförmig communicirte. Die electromotorische Kraft zwischen diesem letzten Zink und dem Amalgam, welche nach Ausschaltung des electrolytischen Stromes und gehörigem Umrühren des Amalgams gemessen wurde, gab einen Anhalt über die fortschreitende Amalgamation.

Ich trieb dieselbe bei dem ersten Versuche nur soweit, dass die e. K. (electromotorische Kraft) $\text{Am} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$ etwa 0,1 Dan. betrug, während diejenige $\text{Hg} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$ 1,17 Dan. ist. Nach Hrn. St. Lindeck²⁾ würde das Amalgam dann etwa 0,001 Proc. Zink halten müssen und keine grossen electromotorischen Veränderungen mehr aufweisen dürfen. Allein, als es durch die Strahlelectrode gelaufen war, zeigte es sich electromotorisch wieder ganz nach der Seite des Quecksilbers hin verschoben. Die e. K. $\text{Am} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$ be-

1) F. Paschen, l. c. p. 45 u. Wied. Ann. 39. p. 45. 1890.

2) St. Lindeck, Wied. Ann. 35. p. 323. 1888.

trug bereits wieder 1,0 Dan. Aber schon weniger gewaltsame Prozesse verändern das electromotorische Verhalten des Am (Amalgam). Ein einfaches Herausnehmen aus dem Napf, Trocknen und wieder Einbringen genügt, um das Am. wieder nach der Hg-Seite zu verschieben, und zwar ist dies noch für grössere Zinkgehalte sicher nachweisbar. Da Hr. Lindeck sein Amalgam ausserdem noch im Exsiccator trocknet und die nachher erhaltenen Werthe erst angibt, so werden wir diese eben als solche betrachten müssen, welche abhängen von allen mit dem Am. vorgenommenen Manipulationen. Lindeck spricht wohl von Veränderungen, geht ihnen indess, wie es scheint, aus dem Wege. Gerade ihre Verfolgung ist interessant.

Die Arbeit von Hockin und Taylor ¹⁾ ist mir nur aus den Beiblättern bekannt. Das Original ist auf der hiesigen Bibliothek nicht vorhanden. Auch diese Herren arbeiten mit Verdünnung eines Am. von bestimmtem Zinkgehalte und können daher die merkwürdigen Veränderungen desselben sofort nach der electrolytischen Beimischung des Zinks nicht beobachtet haben.

So mag denn die auszugsweise Mittheilung eines längeren Versuches gerechtfertigt sein, der diese Veränderungen beleuchtet.

Die zu demselben benutzten Substanzen waren chemisch rein. Das Quecksilber wurde nach der Behandlung mit Salpetersäure noch mit concentrirter Schwefelsäure eine Stunde gekocht, dann wieder zwei Stunden unter Salpetersäure gethan und schliesslich dreimal mit destillirtem Wasser gespült, mit Fliesspapier getrocknet und durch ein Fliesspapierfilter in die Zinksulfatlösung hineinfltrirt. Das Quecksilber zeigte electromotorisch keinen Unterschied gegen dasjenige, welches nur längere Zeit in Salpetersäure gestanden und mir zu allen meinen früheren Arbeiten gedient hatte. Nach Lindeck wird es ferner durch zweimalige Destillation im Vacuum nicht reiner. Das Zinksulfat und die Zinkstangen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. A. Meyer hier selbst, welcher sie mir auf Grund von Analysen als rein

¹⁾ Hockin u. Taylor, J. Tel. Engin. 8. p. 281. 1879. Beibl. 3. p. 751. 1879.

empfahl. Die Neutralisation des Zinksulfats geschah diesmal durch häufiges Schütteln mit etwas Zinkoxyd. (Von Bariumcarbonat geht immer beim Kochen eine Spur in Lösung¹⁾, die erst allmählich wieder ausfällt.) Die chemisch reinen Zinkstangen zeigten übrigens electromotorisch keinen nennenswerthen Unterschied gegen das sonst von mir benutzte Zink. Die amalgamirten Stangen beider Sorten waren vollkommen gleich. Es bot mir aber das reine Zn den Vorthail, den Zinkgehalt des Am. aus der Gewichtsabnahme der anodischen reinen (nicht amalgamirten Zinkstange berechnen zu können.

Der constante Strom zweier Daniells (meiner Aichungsdaniells) bewirkte die Electrolyse. Ich schloss denselben nach einer Uhr, welche fünftel Secunden abzulesen gestattete, eine bestimmte Zeit lang, hob nach seiner Oeffnung die anodische Zinkstange aus dem A.-N. heraus (in welchem sie sich zur Vermeidung von Concentrationskräften befand), rührte das Amalgam 15 Secunden lang gehörig mit einem Glasstabe und bestimmte (häufig unter fortgesetztem Rühren) die Kraft der Zelle $\text{Am} \mid \text{A.-N.} \mid \text{2ter Napf} \mid \text{Zn}$ am sofort und nach einigem Warten. Zwischen der Oeffnung des electrolytischen Stromes und der Beendigung der ersten Einstellung an dem Capillarelectrometer vergingen ca. 30 Secunden (wenn mehr, wird es bemerkt). Wo es nicht anders angegeben, erlitt das Am. ausser dem zur Vertheilung nöthigen Umrühren keine mechanischen Processe. Zu einer weiteren Amalgamirung wurde die anodische Zinkstange dann wieder ebenso weit in die Flüssigkeit des A.-N. getaucht, wie vorher. Sie war vor Beginn des Versuches gewogen und wurde es nach mehreren Electrolysen zum zweiten und nach beendetem Versuch zum dritten male. Unter Voraussetzung gleich bleibender Intensität des Stromes (die indessen wegen der Aenderung der e. K. der electrolytischen Zelle nicht streng erfüllt ist; im übrigen blieb der geschlossene Strom zwischen zwei Wägungen ungeändert) konnte ich so den nach jeder Electrolyse vorhandenen Zinkgehalt des Am. berechnen. Das Quecksilber vor und das Am. nach dem Ver-

¹⁾ Die Kraft $\text{Hg} \mid \text{L}$ ist in solcher Lösung etwas kleiner, als in der mit Zinkoxyd behandelten. Ebenso diejenige $\text{Hg} \mid \text{L} \mid \text{Zn}$, wie man aus den Versuchen erschen kann.

suche wurden gleichfalls gewogen. Das Wissenswerthe dieses Versuches, der fünf Tage dauerte, mag folgende Tabelle illustriren. In derselben, wie in allen folgenden, sind alle Zahlen (auch die anderer Beobachter) in Einheiten meines Aichungsdaniell ausgedrückt, wenn eine andere Einheit nicht besonders angegeben. Der zu jedem Versuche bestimmte Voltwerth ¹⁾ des Daniell findet sich stets vorn bemerkt.

Die Kraft $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{Hg}$ fand ich in Volt für die
 $\text{Sp. Gew. } 1,288$
 chemisch reinen Zinkstangen:

Probe III Zn. amalg. sofort nach dem Einsetzen	1,2422 Volt
nach Rühren des Hg	1,2316 "
nach 12 Stunden Stehen	1,2613 ²⁾ "
dann nach Rühren des Hg	1,2466 "
Probe I dicke Stange, nicht amalg. sofort nach der Zusammenstellung	1,2387 "
Probe II wie Probe III aber nicht amalg. sofort (dient im Versuch als Anode.)	1,2448 "

Die Amalgamirung von 705,8 g Hg.

1 Dan. = 1,071 Volt. Spec. Gew. der Lösung von ZnSO_4
 im Beginn des Versuches 1,288 $t = 17,1^\circ$,
 am Ende (nach fünftägigem Stehen an der Luft) 1,306 $t = 16,0^\circ$.

Dauer ³⁾ d. Stromschl. in Sec.	auf 100 g Hg g Zn	Am $\mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$ am. in Dan.			
		sofort unter Rühren	nimmt in	zu bis	nach Hockin und Taylor
0	0	1,1759			
2 (2)	0,05437	1,0941 ⁴⁾	3'	1,1445	1,101
		1,0715	9' ⁴⁾	1,1062	
		1,0766	60' 9'	1,1363	
		1,0876	61	1,1392	

1) Durch Vergleichung mit Clarkelementen gewonnen. Eine solche, wie auch eine eingehende Aichung des Capillarelektrometers geschah vor und nach jeder Messungsreihe. Niemals zeigte sich eine Aenderung während derselben.

2) Das nicht in Schwefelsäure behandelte Hg gab unter ähnlichen Verhältnissen den Werth 1,2616 Volt. Lindeck findet 1,332 Volt, Hockin und Taylor 1,232 Volt, aber ohne genauere Concentrationsangabe des ZnSO_4 . Die Kraft nimmt mit steigender Concentration ab, sodass die zweite Decimale noch stark beeinflusst wird. (Vgl. p. 209).

3) Bezieht sich auf die einzelnen Stromschlüsse. Die Summe derselben von Beginn an, nach welcher der Zn Gehalt berechnet, ist eingeklammert.

4) 9' bedeutet „unter Rühren“.

Dauer des Stromschl. in Sec.	auf 100 g Hg g Zn	Am ZnSO ₄ Zn am. in Dan.			
		sofort unter Rühren	nimmt in	zu bis	nach Hockin und Taylor
2 (4)	0,0,874	1,0477	15'	1,1039	1,008
2 (6)	0,0,131	1,000	1'	1,0289	0,612
hier sind einige Versuche ausgelassen					
2 (12)	0,0,262	0,8947	15'	1,0631	—
2 (14)	0,0,306	0,9217	1'	0,9831	0,213
4 (18)	0,0,394	nach 2'	7'	0,8045	0,200
4 (22)	0,0,481	0,4271	17'	1,145	—
8 (30)	0,0,656	0,2289	—	—	0,200
—	—	0,1400	2'	0,1400	—
—	—	—	7 R.	0,1480	—
—	—	—	—	0,1816	—
—	—	—	22'	0,1966	—
—	—	—	40'	0,2966	—
—	—	—	1½ St. R.	0,9428	—
—	—	—	3 " "	1,1291	—
—	—	—	ohne R.	1,1392	—
2 (32)	—	1,034	sofort	1,080	—
2 (34)	—	0,989	—	—	—
4 (38)	—	<0,5	1'	0,7760	—
4 (42)	0,0,918	0,1862	1'	0,4420	—
9 (51)	0,0,112	0,1487	3'	0,1674	—
nach Hockin u. Taylor Lindeck					
10 (61)	0,0,141	0,1322	5'	0,1483	— 0,15
10 (71)	0,0,155	0,1295	1'	0,1295	—
			20'	0,1351	
40 (111)	0,0,243	0,1219	1'	0,1219	0,125 0,13
60 (171)	0,0,374	0,1067	1'	0,1067	0,116 —
120 (291)	0,0,636	0,0936	1'	0,0936	
			30'	0,0783	
600 (891)	0,00195	0,0791	12 St.	0,0790	— 0,095
			22 " "	0,0804	

Gewichtsverlust des anod. Zn = 0,0138 g.

Das Am. wird herausgenommen, dreimal mit destillirtem Wasser gewaschen, mit Fliesspapier getrocknet und sofort durch ein Fliesspapierfilter wieder unter die Zinksulfat-lösung filtrirt. (Dabei gehen ca. 9 g des Am. verloren, vgl. am Schluss des Versuches.)

Unmittelbar nachher fand sich

für die Kraft	0,0846
nach 2 Stunden R.	0,0836
nach 16 Stunden	0,0862
R.	0,0870
nach weiteren 24 Stunden	0,0897.

Fortsetzung der Amalgamirung (mit etwas schwächerem Strome) die Procentgehalte an Zn sind 0,00195 + dem aus den Schlusswägungen berechneten. Unmittelbar nach der Electrolyse fanden jetzt, wie in den letzten Reihen oben, keine Aenderungen mehr statt.

Dauer des Stromschluss. in Minuten	Auf 100 g Hg g Zn	Am ZnSO_4 Zn	
		sof. unt. R.	Lindeck
0	0,00195	0,0897	0,095
11 (11)	0,00290	0,0769	—
11 (22)	0,00386	0,0709	—
33 (55)	0,00673	0,0626	—
66 (121)	0,0125	0,0561	0,074
40 (161)	0,0159	0,0542	0,070

Das Am. wird zur Wägung getrocknet
nachher: 0,0550

Gewicht des jetzt vorhandenen Am = 696,9 g (9 g beim Filtriren vor dieser letzten Reihe verloren)

Gewichtsverlust des anod. Zn in dieser letzten Reihe 0,0974 g.

Weitere electromotorische Veränderungen des Am. werden wir noch nachher kennen lernen. Aus den Versuchen der Tabelle geht hervor, dass das durch electrolytische Abscheidung von Zink auf Quecksilber gewonnene Am. seine electromotorischen Eigenschaften, welche es sofort nach der Vermischung zeigt, schon durch blosses Stehen unter der Lösung wieder grösstentheils verlieren kann. Um ihm dieselben wieder zu ertheilen, ist eine neue, längere Electrolyse nöthig. Der nach einer Electrolyse von 30'' (Tab.) erreichte Zustand hatte sich nach 3 Stunden fast verloren. Um ihn wieder herzustellen, war eine neue Electrolyse von ca. 26'' nöthig. Hätte ich nicht immer diese Veränderungen abgewartet, sondern schnell hinter einander electrolysirt, so würde ich wahrscheinlich viel eher (bei viel geringerem Zn-Gehalt) den Werth 0,200 von Hockin und Taylor erreicht haben.

Diese electromotorischen Veränderungen des Am. bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes würden wohl werth sein, nach ihrer Ursache erforscht zu werden. Welches ist dieser Gleichgewichtszustand, den keiner der bisherigen Versuche erreicht zu haben scheint? (Lindeck's Amalgame von höherem Zinkgehalt „blieben (nur) auf längere

Zeit constant“). Wodurch unterscheidet sich chemisch dieser (electromotorisch definirte) Gleichgewichtszustand von dem Zustande unmittelbar nach der Mischung?

Versuche mit der Amalgam-Strahlelectrode.

Ganz in der beschriebenen Weise stellte ich das hierzu benutzte Am. unter fortwährender Controlirung seiner electromotorischen Stellung her. Das Zinksulfat war als puriss. gekauft (nicht das chemisch reine des Hrn. Prof. Meyer) und durch Kochen mit Bariumcarbonat neutralisirt. Das Quecksilber war nur mit Salpetersäure behandelt. Als Zink diente nicht das chemisch reine. Es unterschied sich von ihm aber electromotorisch nicht. In Zinksulfatlösung vom spec. Gewicht 1,196 bei 17,0° ergab sich die e. K. der Zelle $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{Hg}$ in Volt:

	für gewöhnliches Zn	nicht amalg.	1,2649
	"	" " amalg.	1,2634
		dasselbe frisch amalg.	1,2645
Probe I	chemisch rein	nicht amalg.	1,2621
" II	chemisch rein	nicht amalg.	1,2649
" III	chemisch rein	amalg.	1,2647

Der erste, mit der Strahlelectrode angestellte Versuch ist, wie bereits erwähnt, nicht in der beabsichtigten Weise ausgefallen; ihn auszulassen, halte ich nicht für gerechtfertigt, zumal da wir einiges aus ihm erfahren können. Ich glaube ferner, nichts unerwähnt lassen zu dürfen, was mit dem benutzten Amalgam geschah. So findet sich unter $\text{Am}|\text{A-N}|\text{Hg}$ resp. Zn vor und nach jedem Versuch die Charakterisirung seiner electromotorischen Stellung und deren Aenderung während des Versuches. Ich muss wegen dieser Ausführlichkeit um Geduld bitten. Die Beachtung der scheinbar nebensächlichsten Umstände ist in diesem dunklen Gebiete unerlässlich.

Die gesuchte Spannungsdifferenz $\text{Am}|\text{Hg}$ ergibt sich einmal in der Eingangs erwähnten Weise durch den Versuch:

$$(1) \quad S_{\text{am}} | L | S_{\text{Hg}} = \text{Hg} | \text{Am},$$

ferner durch denjenigen:

$$(2) \quad \text{Hg} | L | S_{\text{am}} = \text{Hg} | L + \text{Am} | \text{Hg}$$

combinirt mit dem:

$$(3) \quad \text{Hg} | \text{L} | \text{S}_{\text{Hg}} = \text{Hg} | \text{L}$$

oder durch denjenigen:

$$(4) \quad \text{Am} | \text{L} | \text{S}_{\text{Hg}} = \text{Am} | \text{L} + \text{Hg} | \text{Am}$$

combinirt mit dem:

$$(5) \quad \text{Am} | \text{L} | \text{S}_{\text{am}} = \text{Am} | \text{L}$$

und schliesslich durch Combination der Messung:

$$(6) \quad \text{Am} | \text{L} | \text{Hg} = \text{Am} | \text{L} + \text{L} | \text{Hg} + \text{Hg} | \text{Am}$$

mit denjenigen (3) und (5).

Natürlich bedeutet $\text{Am} | \text{Hg}$ die Spannungsdifferenz derjenigen Metalltheile, welche gerade mit der Flüssigkeit in Berührung sind. (Am = Amalgam, Hg = das Quecksilber, L = die electrolytische Lösung, immer Zinksulfat. S bedeutet den Strahl der Electrode, der Index ihre Füllung). Vorausgesetzt ist: $\text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} = 0$, was früher¹⁾ bewiesen ist und $\text{S}_{\text{am}} | \text{L} = 0$, was im Versuch V bewiesen wird.

In meinem ersten Versuche benutzte ich nur eine Electrode von der Höhe 230 cm (eine weit geringere Höhe hätte genügt). Diese diente erst mit Hg gefüllt zu den Versuchen (3) und (4), dann mit Am . gefüllt zu denjenigen (2) und (5). Von drei mit der gleichen Lösung gefüllten heberförmig communicirenden Näpfen hielt einer Quecksilber, der zweite Am . (aus dem A.-N. vor dem Durchfliessen der Strahlelectrode). Der dritte stand unter der Electrode und fing das abfliessende Metall auf (und wieder das Am gesondert von dem Hg).

Versuch I.

Spec. Gew. der ZnSO_4 -Lösung = $\text{L} = 1,305$, $t = 18,3^\circ \text{C}$.

1 Dan. = 1,0728 Volt.

$\text{Am} | \text{A.-N.} | \text{Hg} = 1,0698$. Zu dieser electromotorischen Stellung war das Am . durch ähnliche electrolytische Prozesse (i. G. Schluss des Stromes $7\frac{1}{2}$ Min.) gelangt, wie sie oben eingehend beschrieben. Da es sich nicht mehr zu ändern schien, ward es zum Versuch getrocknet. Das vorher abgegossene Am . sei mit Am_I , das abfliessende mit Am_{II} bezeichnet. Die beigefügten Nummern beziehen sich auf die

1) F. Paschen, l. c. p. 49 bis 56.

Beobachtungsreihenfolge. Hinter $\pm$ stehen stets die grössten beobachteten Abweichungen von den Mittelwerthen (ein solcher ist jede angegebene Zahl). Der S_{Hg} wurde in diesem und allen folgenden Versuchen von solcher Ruhe hergestellt, dass die Messung mit ihm sich mit derselben Genauigkeit ausführen liess, wie diejenige von Elementen.

$$\begin{array}{l} \text{Am}_I \text{ L Hg} \xrightarrow{\quad} = 1,0549 \text{ vorher } 1,0558 \text{ (3)} \quad 1,0554 \text{ (8)} \quad 1,0552 \text{ (14)} \\ \hspace{10em} \hspace{10em} \hspace{10em} \hspace{10em} \hspace{10em} \hspace{10em} \hspace{10em} \hspace{10em} 1,0561 \text{ (18)} \quad 1,0546 \text{ (19)} \end{array}$$

$$\text{Zn}_{am} \text{ L Hg} \xrightarrow{\quad} = \begin{array}{l} 1,1544 \\ 1,1545 \end{array} \left\{ \text{vorher } \begin{array}{l} 1,1606 \\ 1,1616 \end{array} \right\} \text{ (20)}$$

$$\text{Am}_{II} \text{ L Hg} \xrightarrow{\quad} = 0,2309 \text{ (9)} \quad 0,1859 \text{ (17)} \quad \text{also infolge des Durchlaufens der Strahlelectrode von 1,07 soweit erniedrigt.}$$

$$\text{S}_{Hg} \text{ L Hg} \xrightarrow{\quad} = 0,5981 \text{ (1)} \quad \text{S}_{Hg} \text{ L Am}_I \xleftarrow{\quad} = 0,4536 \text{ (2)}$$

$$\text{S}_{am_{II}} \text{ L Am}_I \xleftarrow{\quad} = \begin{array}{l} 0,4398 \pm 0,0013 \text{ (6)} \\ 0,4369 \pm 0,0097 \text{ (10)} \end{array} \quad \begin{array}{l} 0,4336 \text{ (12)} \\ 0,4313 \text{ (14}_a\text{)} \end{array}$$

$$\text{S}_{am_{II}} \text{ L Am}_{II} \xrightarrow{\quad} = 0,3774 \pm 0,0032 \text{ (13)} \quad 0,4076 \text{ (16)}$$

$$\text{S}_{am_{II}} \text{ L Hg} \xrightarrow{\quad} = 0,6158 \text{ (7)} \quad 0,6228 \pm 0,0038 \text{ (11)} \quad 0,6229 \pm 0,0063 \text{ (15).}$$

Alles Amalgam (ein Theil noch nicht durchgeflossen) wird gesammelt und wieder in den A.-N. unter dieselbe Lösung gethan. $\text{Am} | \text{A.-N.} | \text{Hg} = 0,7328$.

Während Am_I sich nicht viel ändert, ist das durchgeflossene Am_{II} in ständiger Aenderung. Es rückt merkbar nach der Seite des Hg hin, wie aus der Veränderung der Werthe von $\text{Am}_{II} | \text{L} | \text{Hg}$ und $\text{Am}_{II} | \text{L} | \text{S}_{am_{II}}$ ersichtlich ist. Der letztere Werth ist im Anfange etwas weiter von dem Hg | L entfernt (13). Er rückt ihm im Laufe des Versuches näher (16). Das electromotorisch wirksame Zink tritt immer mehr zurück.

•Combiniren wir den Versuch:

$$\text{Am}_I | \text{L} | \text{S}_{Hg} \xrightarrow{\quad} = \text{Am}_I | \text{L} + \text{Hg} | \text{Am}_I \xrightarrow{\quad}$$

$$\text{mit dem: } \text{Am}_I | \text{L} | \text{S}_{am_{II}} \xrightarrow{\quad} = \text{Am}_I | \text{L} + \text{Am}_{II} | \text{Am}_I \xrightarrow{\quad}$$

so erhalten wir auf Grund des Spannungsgesetzes durch Subtraction: $\text{Hg} | \text{Am}_I + \text{Am}_I | \text{Am}_{II} = \text{Hg} | \text{Am}_{II}$.

Es ergibt sich mit der Richtung des Pfeiles:

$$\begin{array}{l} \text{Hg Am}_{II} = 0,0138 \text{ aus (2) und (6)} \\ \xrightarrow{\quad} \quad \quad 0,0167 \text{ " " " (10)} \\ \quad \quad \quad 0,0200 \text{ " " " (12)} \\ \quad \quad \quad 0,0223 \text{ " " " (14).} \end{array}$$

Setzen wir an Stelle von Am_I in den obigen Formeln Hg, so ergibt sich noch directer dieselbe Kraft:

$$\begin{array}{rcl} 0,0177 & \text{aus (1) und (7)} \\ 0,0247 & \text{" " " (11)} \\ 0,0248 & \text{" " " (15).} \end{array}$$

Im Mittel also: $Hg \mid Am_{II} = 0,0200$.

Die dritte Berechnungsart können wir wegen der Inconstanz der electromotorischen Kraft $Am_{II} \mid L \mid Hg$ nicht anwenden. Ferner im Mittel: $Am_{II} \mid ZnSO_4 = 0,39$. Das Am_{II} ist definirt durch seine electromotorische Stellung in der Combination:

$$Am_{II} \mid ZnSO_4 \mid Hg = 0,231 \text{ bis } 0,186.$$

Wir bemerken noch nicht gerade eine erhebliche Unruhe in dem Strahle von diesem Amalgam. Die Einstellungen waren zwar sichtlich schwieriger, als bei reinem Hg, aber noch mit voller Sicherheit zu vollziehen, etwa wie bei einem Quecksilberstrahle in Kupfersulfat.¹⁾

Es fragte sich, ob ein Am von höherem Zinkgehalte dieselben Aenderungen infolge eines Durchfließens der Strahlelectrode erleiden würde. Dann hätten wir unsere Versuche aufgeben müssen.

Eine Electrolyse von 7 Minuten stellte die electromotorische Kraft der Zelle $Am \mid A-N \mid Hg$ auf 1,0653 Dan. wieder her. (Es war vorher insgesamt $7\frac{1}{2}$ Minuten electrolytisch mit Zn versehen). Liessen wir von diesem Am sofort nach der Electrolyse eine Portion durch die Strahlelectrode laufen, so fand sich für das abgeflossene Am die obige Kraft gleich 1,0501. Der Strahl war zwar unruhig und verstopfte die Oeffnung bald, doch liess sich dem durch eine etwas weitere Oeffnung abhelfen. Nachdem das abgeflossene Am (etwa die Hälfte des ganzen) wieder mit dem übrigen in den A—N gethan, fand sich:

$$\begin{array}{rcl} Am \mid A-N \mid Hg & = & 1,0553 \\ \text{Nach 12 Stunden} & & 1,0499. \end{array}$$

Dies Amalgam lassen wir jetzt (also nach 14 Stunden) wieder,

1) Vgl. F. Paschen, l. c. p. 65 u. unten p. 205.

ohne es vorher neu zu amalgamiren, durch die Strahlelectrode laufen und zwar in äusserst feinem Strahle und finden:

$$\text{Abgetropftes Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 0,0103 \text{ Dan.}$$

Bei einem bedeutend dickeren Strahle = 0,1789 „ ,
also wieder den Rückgang.

Das abgetropfte Am gelangt wieder in den A—N. Alles darin befindliche Am gibt:

$$\begin{array}{l} \text{Am} \mid \text{A—N} \mid \text{Hg} = 0,4677 \\ \text{Nach 8 Stunden} \quad 0,2489. \end{array}$$

Die Zinksulfatlösung war inzwischen verdünnt worden zum spec. Gew. 1,193 bei 16° C.:

	Spec. Gew. von L
$\text{Zn}_{\text{am}} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{Hg} =$	
1,1535	1,305
1,1820	1,193.

Das Am des A—N wird 10½' electrolysirt und hat in ZnSO₄ gegen Hg die Kraft 1,0984. Wird es jetzt sofort wieder nach der Electrolyse durch die Strahlelectrode geschickt, so gibt das in sehr feinem Strahle abgeflossene Am:

$$\text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1,0885$$

Das nach 30 Minuten abgeflossene: 1,0908.

Damit wurde eine der beabsichtigten Messungen gemacht und gelang (Versuch II).

Es folgen jetzt die auf Grund dieser Erfahrungen etwas anders angeordneten Versuche:

Zwei Strahlelectroden, 200 und 230 cm hoch, standen nebeneinander. Die eine hielt stets nur Am, die andere nur Hg. Jede erhielt ihren eigenen Abflussnapf. Nur die abgeflossenen Metallmengen dienten als Am und Hg zur Messung. Diese unteren Metalle sind also möglichst gleich denjenigen Metalltheilen ihrer resp. Electroden, welche gerade mit dem Electrolyten in Berührung sind.¹⁾ Die Oeffnung der Amalgamstrahlelectrode musste oft mit dem Glasmesser bearbeitet

1) Wenn man nicht etwa annehmen will, dass die Vertheilung des Zn in jedem abfliessenden Am-Tröpfchen derart ungleichmässig ist, dass es z. B. an seiner Oberfläche nur Quecksilbertheilchen enthielte. Gegen diese Annahme sprechen u. A. Versuch I mit dem sehr geringhaltigen Am, welches bereits eine Differenz gegen Hg zeigt, ferner das merkwürdige Verhalten der Amalgamstrahlelectrode, wie es aus Versuch V (9) hervorgeht. Für diese Annahme spricht keine mir bekannte Thatsache.

werden. Nicht selten ward sie dabei zu weit, sodass mitten im Versuch ein Neuausziehen der Capillaren nöthig ward. Das Amalgam erfuhr kurz vor jedem der folgenden Versuche eine frische Amalgamirung durch einen einige Minuten dauernden Strom. Die Reihenfolge der Beobachtung ist bei der Angabe jedes Versuches innegehalten. Einige weitere Erläuterungen betreffs der Einstellungen folgen den Versuchen.

Versuch II.

Spec. Gew. der ZnSO_4 -Lösung $L = 1,193$ $t = 16^\circ \text{C}$.
1 Dan. = 1,0728 Volt.

Am (und Hg) bedeutet im Folgenden immer die abgetropften Metallmassen, wenn es sich nicht, wie hier in (1) und (12) im A—N befindet, oder besonders etwas anderes bemerkt ist (Hg frisch bedeutet z. B. dass ein Napf mit frischem Hg nebengeschaltet wird: etwa zur Controlle, dass in den Napf mit dem abgetropften Hg kein Amalgamtröpfchen gerathen ist, was trotz aller Vorsicht bei dem oftmaligen Bearbeiten der S_{am} passiren konnte (vgl. (11)).

$$(1) \quad \text{Am} \mid \text{A—N} \mid \text{Hg} \quad = 0,2489,$$

$$\text{nach } 10\frac{1}{2} \text{ Electrol.} = 1,0984.$$

$$(2) \quad \text{Zn}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 1,1820.$$

$$(\text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1,0900).$$

$$(3) \quad \text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Zn}_{\text{am}} \quad = 0,0920.$$

$$(4) \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{S}_{\text{Hg}} \quad = 0,1620 \pm 0,01 \quad (\text{nur drei Einstellungen, betreffs der Genauigkeit s. die folgenden Versuche!})$$

$$(5) \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Am} \quad = 0,3150 \quad 0,3306 \quad 0,3097 \quad 0,3050 \mid 0,3151.$$

Jede Zahl unter anderer Compensation gewonnen und Mittelwerth aus drei Einstellungen.

$$(6) \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 0,5 \text{ Dan.} + \begin{matrix} \text{Comp. Druck} \\ 255,6 \quad 262,2 \quad 258,3 \quad 258,7 \\ = 0,7427 \text{ Dan.} \end{matrix}$$

$$(7) \quad \text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 1,0885.$$

$$(8) \quad \text{S}_{\text{Hg}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 0,6147 \pm 0,0009.$$

$$(9) \quad \text{S}_{\text{Hg}} \mid \text{L} \mid \text{Am} \quad = 0,4756 \pm 0,0008.$$

$$(10) \quad \text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 1,0908, \text{ nachdem von dem zu voll gewordenen Napf etwas abgegossen} \quad 1,0849.$$

$$(11) \quad \text{Zn}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 1,1792.$$

$$(11_a) \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 1,1815.$$

Alles Am in den A-N.

$$(12) \text{Am} | \text{A-N} | \text{Hg} = 1,0881, \\ \text{nach } 30' = 1,0897. \quad \text{Es ergibt sich:}$$

$$\text{Am} | \text{Hg} \quad \text{aus (4) } 0,1620, \text{ aus (6) u. (8) } 0,1280, \text{ aus (5) u. (9) } 0,1605, \\ \text{aus (7), (10), (10_a), (1) u. (2) u. (5) u. (8) } 0,1587 \quad \text{M. } 0,1523.$$

$$\text{Am} | \text{L} | \text{Hg} \quad \text{aus (1) u. (2), (7), (10) u. (10_a)} \quad 1,0885, \quad \text{während:}$$

$$\text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg} \quad \text{aus (12), (11) u. (11_a)} \quad 1,1809 \quad \text{ist.}$$

Wir bemerken noch die einfachen electromotorischen Kräfte:

$$\text{Am} | \text{L} = 0,3150 (5) \quad \text{und} \quad \text{Hg} | \text{L} = 0,6147 (8).$$

Versuch III.

Spec. Gew. von L = 1,196 $t = 17,0^\circ \text{C}$.

1 Dan. = 1,0734 Volt.

$$(1) \text{Am} | \text{A-N} | \text{Hg} = 1,0829, \\ \text{nach } 5' \text{ Electrol.} = 1,0951.$$

$$(2) \text{S}_{\text{am}} | \text{L} | \text{S}_{\text{Hg}} = \\ \text{Comp. Drucke}$$

$$\begin{array}{cccccccccc} 160,7 & 140,2 & 159,1 & 156,0 & 164,7 & 155,2 & 154,9 & 142,0 & 154,1 \\ = 0,1182 & & & = 0,1412 & & & & \text{Mittel: } = 0,1313 \text{ Dan.} \end{array}$$

Nacheinander gewonnene Einstellungen bei oft verstopfter Oeffnung und unruhigem Strahle.

$$(3) \text{S}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Am} = 313,3 \quad 312,7 \quad 317,1 \quad | \quad 314,4 = 0,3121. \quad \text{Hier-} \\ \text{nach war alles Amalgam durchgelaufen.}$$

$$(4) \text{Am} | \text{L} | \text{Hg} = 1,0850, \quad \text{nachdem etwas Am aus dem über-} \\ \text{füllten Napf gegossen } 1,0850.$$

$$(5) \text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} | \text{Hg} = 0,6143 \pm 0,0,3.$$

$$(6) \text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 0,6046.$$

$$(7) \text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} | \text{Am} = 0,4 + 89,5 \quad 90,8 \quad 88,1 \quad 89,0 \quad 88,0 \quad | \quad 89,1 \\ = 0,4716.$$

$$(8) \text{Am} | \text{L} | \text{Hg} = 1,0865.$$

$$(9) \text{Am} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 1,0788 \quad (\text{dasselbe Hg wie in (6)}).$$

$$(10) \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg} = 1,1804. \quad | \quad (12) \text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} | \text{Hg} = 0,6134 \pm 0,0,1.$$

$$(10_a) \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 1,1752. \quad | \quad (13) \text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} | \text{Hg fr.} = 0,6122 \pm 0,0,2.$$

$$(11) \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Am} = 0,0953. \quad | \quad (14) \text{Am} | \text{L} | \text{Hg fr.} = 1,0852.$$

$$(15) \text{Am} | \text{L} | \text{Hg} = 1,0877 \quad (\text{S}_{\text{Hg}} \text{ fließt über Hg}), \\ = 1,0869 \quad (\text{fließt nicht}), \\ \text{nach } 30' = 1,0881 \quad (\quad " \quad " \quad).$$

$$(17) \quad \text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg frisch} = 1,0857.$$

Alles Am in den A—N.

$$\text{Am} \mid \text{A—N} \mid \text{Hg frisch} = 1,0833,$$

nach 4 Stunden: 1,0810. Es folgt:

$$\text{Am} \mid \text{Hg} \quad \text{aus (2) 0,1313} \quad \text{aus (3) u. (7) 0,1595} \quad \text{aus dem Mittel von (4), (8), (10), (11), (15) u. aus (3) u. (5), (12) 0,1598} \quad \text{M. 0,1502.}$$

$$\text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad \text{aus (4), (8), (10), (11), (15) 1,0862,} \quad \text{während:}$$

$$\text{Zn}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1,1804 (10).$$

$$1,1830 (11) \text{ u. } (15).$$

$$\text{Am} \mid \text{L} = 0,3121 (3).$$

$$\text{Hg} \mid \text{L} = 0,6143 (5) \text{ u. } (12).$$

Versuch IV.

Spec. Gew. von L = 1,394 $t = 16,3^\circ \text{C.}$ (am Tage vorher bereitet).

1 Dan. = 1,0738 Volt.

$$\text{Am} \mid \text{A—N} \mid \text{Hg} = 1,0739,$$

$$\text{nach 14' Electrol.} = 1,0980.$$

$$(1) \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{S}_{\text{Hg}} = 168,8 \quad 150,9 = 0,1282 \quad 155,8$$

$$\text{neue Oeffn. m. dickem Strahl} \quad 178,8 = 0,1554 \quad 152,0 \quad 165,1 \quad 164,8 \quad 162,3$$

$$\text{Mittel} = 0,1390.$$

$$(2) \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Am} = 0,2 +$$

$$137,9 \quad 150,2 \quad 148,0 \quad 148,1 \quad 152,6 \quad 165,3 \quad 130,6 \quad 147,5$$

$$= 0,3419 = 0,3090 = 0,3251.$$

$$(3) \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 0,6 + 114,2 \quad 114,3 \quad 121,6 \quad 143,4 \quad 126,2$$

$$= 0,7212$$

$$126,3 \quad 105,0 \quad 129,9 \quad 130,0 \quad 121,7 \quad 129,8 \quad 123,8$$

$$= 0,6855$$

$$= 0,7025.$$

Einige der am meisten vom Mittelwerthe abweichenden Zahlen hätte ich in diesen drei Reihen mit gutem Rechte unberücksichtigt lassen können.

$$(4) \quad \text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1 \text{ Dan.} + 48,7 \quad 47,4 \quad 46,9 \quad 47,7 = 1,0373.$$

$$(5) \quad \text{Zn}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1,1230.$$

$$(6) \quad \text{Zn}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Am} = 0,0861.$$

$$(7) \quad \text{Zn}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg frisch} = 1,1254.$$

$$(8) \quad \text{S}_{\text{Hg}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 0,5 + 106,4 \quad 103,7 \quad 104,5 \quad 104,3 \quad 104,7$$

$$= 0,5853.$$

$$(8b) \quad = 0,5825.$$

$$(8a) \quad \text{S}_{\text{Hg}} \mid \text{L} \mid \text{Hg frisch} = 0,5 + 104,2 \quad 103,8 \quad 104,0 \quad 104,0 = 0,5846.$$

(9) $S_{Hg} L Am$	$= 0,35 + 127,9 \quad 128,8 \quad 128,9 \quad 129,1 \quad 128,7$	
		$= 0,4572.$
(10) $Zn_{am} L Hg$	$= 1,1213.$	(11) $Am L Hg = 1,0367.$
(12) $S_{am} L S_{Hg}$	$= 165,3 \quad 155,4 \quad 146,9 \quad 149,9 \quad 158,0 \quad 142,3$	
	$142,2 \quad 169,8 \quad 142,2 \quad 152,4$	
	$= 0,120 \quad = 0,1461 \quad \text{Mittel} = 0,1298.$	
(13) $Am L Hg$	$= 1,0363.$	(14) $Zn_{am} L Hg = 1,1196.$
(15) $Zn_{am} L Am$	$= 0,0853.$	

Alles Am in den A—N.

$$Am | A-N | Hg = 1,0358,$$

nach 4 Stunden: 1,0354.

Es folgt:

$$Am | Hg \quad \begin{array}{l} \text{aus (1) } 0,1390, \text{ aus (12) } 0,1298, \text{ aus (8), (8b), u. (3) } 0,1186, \\ \text{aus (9) u. (2) } 0,1321, \text{ aus (4), (11), (13) u. (2) u. (8), (8b) } 0,1278 \\ \text{Mittel } 0,1295. \end{array}$$

$$Am | L | Hg = 1,0368 \text{ (4), (11), (13).}$$

$$Zn_{am} | L | Hg = 1,1227 \text{ (5), (7), (10), (14), (3) u. (15).}$$

$$Am | L = 0,3251 \text{ (2).}$$

$$Hg | L = 0,5839 \text{ (8), (8b).}$$

Die in den drei letzten Versuchen gewonnene Grössenordnung für die Spannungsdifferenz $Am | Hg$ ist unerwartet. Die Amalgamstrablelectrode machte in diesen Versuchen trotz ihrer überaus mühseligen Handhabung durchaus nicht den Eindruck, als erfülle sie nicht die Bedingung $S_{am} | L = 0$. Die verschiedenartigsten Ausflussöffnungen, enge, wie weite, die mannigfaltigsten Strahlformen, welche infolge der Nothwendigkeit der häufigen Bearbeitung der Capillaren mit dem Glasmesser schon im Laufe einer einzigen Messungsreihe auftraten, gaben alle die gleichen Resultate. Ich hatte mich auch im Anfange davon überzeugt, dass die Strahlgeschwindigkeit bei halber Höhe der Electrode (100 statt 200 cm) noch genau das gleiche Resultat ergab. Eine eingehendere Untersuchung schien nach diesen Resultaten unerlässlich.

Versuch V.

Spec. Gew. der Lös. 1,397 $t = 17,8^\circ C.$

1 Dan. = 1,0709 Volt.

$$(1) Zn_{am} | A-N | Am = 0,0801.$$

nach 10 Minuten Electr. = 0,0785 (bis hierher also insgesamt 54' Electrolyse).

$$(2) \frac{S_{am} \cdot L \cdot S_{Hg}}{\begin{array}{ccccccccc} 153,6 & 182,3 & 169,9 & 128,2 & 167,4 & 172,1 & 155,6 & 156,2 & 160,7 \\ & = 0,1591 & & = 0,1067 & & & & & \text{Mittel} = 0,1376 \end{array}} =$$

Eine feine Oeffnung verstopfte sich sofort, daher ein längerer und dicker Strahl; derselbe war unruhiger als früher.

$$(2a) \frac{S_{am} \cdot L \cdot S_{Hg}}{\rightarrow} = 0,1420 \text{ (eine Einst. bei etwas ruhigerem Strahl).}$$

$$(3) \frac{Am \cdot L \cdot Hg}{\rightarrow} = 1,0355. \quad (4) \frac{Zn_{am} \cdot L \cdot Am}{\rightarrow} = 0,0871.$$

$$(5) \frac{S_{Hg} \cdot L \cdot Am}{\leftarrow} = 0,35 + \begin{array}{cccccc} 122,9 & 121,9 & 120,3 & 121,1 & 121,6 \\ & & & & = 0,4504 \end{array}$$

$$(6) \frac{S_{Hg} \cdot L \cdot Hg}{\rightarrow} = 0,5 + \begin{array}{cccccc} 108,1 & 108,3 & 108,3 & 108,5 & 108,3 \\ & & & & = 0,5888 \end{array}$$

$$(7) \frac{Am \cdot L \cdot Hg}{\rightarrow} = 1 \text{ D.} + \begin{array}{cccccc} 53,1 & 52,5 & 51,4 & 51,9 & 52,2 \\ & & & & = 1,0409 \end{array}$$

$$(8) \frac{S_{am} \cdot L \cdot Hg}{\rightarrow} = 0,5 + \begin{array}{ccccccccc} 219,3 & 185,6 & 219,3 & 189,0 & 219,2 \\ 219,4 & 207,2 & 219,2 & 241,6 & 243,6 & 183,2 & 250,9 & 216,5 \\ & & & & & = 0,6600 & = 0,7336 & = 0,6948 \end{array}$$

(9) $\frac{S_{am} \cdot L \cdot Am}{\leftarrow}$. Hierbei wird der Einfluss der Strahlgeschwindigkeit durch Variirung der Druckhöhe untersucht. Ferner tauchte der Strahl häufig ganz ein (bis zum Benetzen des Glases): T_{am} = Tropfelectrode aus Am.

Höhe h der Electrode
= 200 cm (wie bisher)

$= 0,2 + 82,5 = 0,2659$	In cm	$0,1 + 200,9$
$= 0,1 + 166,1 = 0,2426$	$h = 174 - 160$	190,7
178,2		174,0
178,5		187,8
185,7		187,3
190,9 = 0,2681		188,1 - 0,2651
182,8		$T_{am}: 2,2 \quad 0,0016$
180,4 = 0,2571		
T_{am} (ganz eintauchend):	$h = 158 : 0,2642$	
5,0 = 0,0039		

Die Oeffnung verstopft sich. Der Strahl ist noch eben ausgebildet und zuckt hin und her. Häufig tritt Tropfen ein. Erst durch Klopfen setzt der Strahl wieder ein. Dabei:

$h = 128$	0,2200	
117	0,1922	der Strahl setzt aus. Bei schnellem Tropfen:
107	0,1000	ganz eint. 0,0057.

Durch Abbrechen der Capillarspitze entsteht ein längerer und dickerer Strahl. Die Einstellungen geschehen bei abnehmender Höhe so schnell wie möglich hinter einander. Nach jeder wird die Höhe h notirt. Der Kürze halber

sind einige beobachtete Werthe hier weggelassen. Sie liegen immer je zwischen zwei angegebenen. Z. B. $h = 90 : 0,2720$.

h in cm	S_{am}	T_{am}	h in cm	S_{am}	T_{am}
96	0,2725	0,0038	40	0,2454	0,0018
83	0,2810	0,0045	33	0,2240	0,0030
66	0,2617	0,0040	31	0,1906	0,0045
61	0,2690	0,0035	26	0,1688	0,0040
53	0,2700	0,0032	18	0,1295	0,0054
46	0,2620	0,0035			

Von der Höhe 46 cm an liefert S_{am} bei richtigem Fließen die gleichen Resultate. (Die Verschiedenheiten sind nur der Unruhe des Strahles zuzuschreiben, unter welcher der Electrometermeniscus in beständigen Zuckungen begriffen war und keine ruhige Einstellung gestattete). Damit halte ich $S_{am} L = 0$ für erwiesen. Dies lässt sich nicht auf noch andere Weise prüfen, wie beim Hg. Als Mittelwerth aller bis zu $h^1) = 46$ cm gewonnenen Zahlen ergibt sich 0,2702. Auf das merkwürdige Verhalten der Amalgam-Tropfelectrode T_{am} komme ich später.

$$(10) \quad \text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1,0341$$

$$(11) \quad \text{Zn}_{am} \mid \text{L} \mid \text{Am} = 0,0899.$$

$$(12) \quad \text{Zn}_{am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1,1230$$

$$(13) \quad \text{Am} \mid \text{A.-N.} \mid \text{Zn}_{am} = 0,0988.$$

Es folgt:

$$\text{Am} \mid \text{Hg} = 0,1376 (2) \quad 0,1802 (4) \text{ u. } (9) \quad 0,1060 (6) \text{ u. } (8) \\ 0,1778 (3), (7), (10) \text{ u. } (6) \text{ u. } (9) \mid \text{Mittel } 0,1504.$$

$$\text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1,0368 (3), (7), (10).$$

$$\text{Zn}_{am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1,1226 (3) \text{ u. } (4) \quad 1,1230 (12) \quad 1,1230 (10) \text{ u. } (11).$$

$$\text{Am} \mid \text{L} = 0,2702 (9) \quad \text{Hg} \mid \text{L} = 0,5888.$$

Bei Versuchen mit noch stärkeren Zinkgehalten erhielt ich so unruhige Strahlbildungen, dass ich auf Messungen verzichten musste.

Bei der Messung²⁾ $S_{am} \mid \text{L} \mid S_{Hg}$ war S_{am} zum Meniscus des Capillarelectrometers geschaltet. Zunächst tauchte S_{am} ganz ein und S_{Hg} erhielt die richtige Justirung. Dieselbe

1) Die Oeffnung war hier bedeutend weiter als bei S_{Hg} der früheren Mittheilung l. c. p. 49 bis 52. Daher ist hier bei $h = 46$ cm die Flussgeschwindigkeit bedeutend grösser, als dort bei derselben Höhe.

2) Ueber die Handhabung zweier Strahlelectroden zugleich l. c. p. 62.

ist in Zinksulfatlösung (mit S_{Hg}) leicht auf längere Zeit constant zu halten. Die ganz eingetauchte Electrode S_{am} ist jetzt stark negativ gegen S_{Hg} . Hebt man nun S_{am} , so erfolgt zunächst keine Aenderung dieses Ausschlages, bis der Amalgamstrahl noch eben bis über seinen Tropfenauflösungspunkt eintaucht. Von da an genügt eine kleine Hebung zur richtigen Justirung von S_{am} . Der Ausschlag wird plötzlich sehr viel kleiner und entspricht jetzt der richtigen Einstellung (also ganz anders als bei S_{Hg} , bei welcher der Uebergang vom ganz eingetauchten Strahl zum richtig justirten sehr viel allmählicher erfolgt). Die Einstellung geschieht also hier auf ein Minimum des Ausschlages. Das allgemeine und stets vor allem zu beachtende Kriterium der richtigen Einstellung ist ausserdem hier, wie immer, die Unterbrechung der Leitung bei der geringsten weiteren Hebung der Electrode (hier S_{am}). Ebenso wird auf ein Minimum des Ausschlages eingestellt bei den Versuchen $Am|L|S_{Hg}$ und $Hg|L|S_{am}$ (mit Ausnahme einiger Einstellungen in Versuch I, z. B. $Am_{II}|L|S_{Hg}$, weil hier Am_{II} positiv gegen L ist, wie Hg) dagegen bei denjenigen $Am|L|S_{am}$ und $Hg|L|S_{Hg}$ auf ein Maximum des Ausschlages. (Der Am -Strahl wird ja negativ gegen L bei zu weitem Eintauchen, der Hg -Strahl aber positiv).

Das schon erwähnte merkwürdige Verhalten des Amalgamstrahles tritt deutlich hervor aus der Reihe (9) Versuch V. Die ganz eingetauchte Amalgamstrahlelectrode T_{am} unterscheidet sich von dem bereits länger unten mit der Lösung in Berührung stehenden Amalgam nur um sehr geringe Beträge. 0,0057 ist die grösste erhaltene Differenz. Es ist nicht einmal nöthig, den Strahl ganz eintauchen zu lassen. Lässt man ihn aus der richtigen Justirung nur ein wenig weiter in die Flüssigkeit tauchen, so nimmt er schon fast die volle Ladung an, welcher das Amalgam in Zinksulfat überhaupt fähig ist: das gleiche gilt für Amalgam in Schwefelsäurelösung s. u. p. 208. Ein grosser Contrast mit dem Quecksilberstrahle in Zinksulfat, der erst um ein Gehöriges tiefer eintauchen muss, ehe man von dem Beginne einer Ladung etwas merkt. Ich sehe für diese Erscheinungen keine andere Erklärung, als diejenige, dass die Ladung der zwei Metalle sich in diesem Electrolyten in sehr

verschiedener Zeit vollzieht. Ist diese Ladungszeit schon für Quecksilber nicht klein anzunehmen (der Hg-Strahl ladet sich eben bei zu weitem Eintauchen trotz hoher Strahlgeschwindigkeit), so wird sie für unser Zinkamalgam doch ausserordentlich viel grösser sein. Dieser Umstand ist es, den ich im Eingang andeutete, und der die Messung mit dem Amalgamstrahle so sehr erschwert, da der letztere aus anderen Gründen nicht ruhig zu erhalten ist.

Hiernach nehme ich keinen Anstand mehr, das in meiner früheren Mittheilung bemerkte ¹⁾ verschiedene Verhalten des Quecksilberstrahles in Kupfervitriol gegenüber den meisten anderen electrolytischen Lösungen analog zu erklären. Dies Verhalten trat damals nur nicht so frappant hervor; daher suchte ich nach anderen, damals plausibeler klingenden Gründen, obwohl mir der jetzt angegebene nicht unwahrscheinlich war, und gab die Zähflüssigkeit der Lösungen als mögliche Erleichterung der ruhigen Einstellung an. Diese mag einen geringen Einfluss haben. Der Hauptsache nach wird es aber die Verschiedenheit der zur Ladung erforderlichen Zeit sein, welche ein verschiedenes Verhalten des Strahles bedingt. Ich glaube jetzt, dass sich Quecksilber in Kupfersulfat ausserordentlich schnell (aber immer noch langsamer als Amalgam in Zinksulfat) mit der ihm hierin eigenen Doppelschicht versieht, langsamer in verdünnten Säurelösungen (in HCl schneller, als in H₂SO₄) noch langsamer in Neutralsalzlösungen und concentrirteren Säurelösungen, und zwar am allerlangsamsten fand ich es für concentrirtere Zinksulfatlösungen.

Die messende Verfolgung dieser bisher nicht bekannten Geschwindigkeiten ²⁾ wäre wichtig. Vielleicht würde sie einen Einblick in das Wesen der Ladungsvorgänge ermöglichen.

Schon Pellat ³⁾ hat gefunden, dass eine Tropfelectrode von Zinkamalgam in Zinksalzlösungen gegen unteres Zinkamalgam nur sehr kleine electromotorische Differenzen zeigt. Da er auch dasselbe für Kupferamalgam in Kupfersulfat und für

1) F. Paschen, l. c. p. 65.

2) Die Ladung wird etwa eine logarithmische Function der Zeit sein, wie schon Ostwald bemerkte. Zeitschr. für Phys. Chem. 1887. p. 596.

3) Pellat, Compt. rend. 108. p. 667. 1889.

Quecksilber in Quecksilberniträt (hier keine Differenz) findet, glaubt er den Schluss ziehen zu können, dass ein Metall gegen Salzlösungen desselben Metalles keine Potentialdifferenz zeige. Für seine Erklärung der sich noch zeigenden kleinen Differenz bei Zink und Kupfer finden sich indess keine Belege angegeben. Für Zinkamalgam in Zinksulfat ist sein Resultat, welches ich mit der T_{am} verificirt habe, eben in der obigen Weise zu erklären. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Erklärung auch für Kupferamalgam in Kupfersulfat richtig ist. Ja, nachdem einmal eine grosse Verschiedenheit in der Ladungszeit nachgewiesen ist, halte ich es nicht mehr für völlig unmöglich, dass diese Erklärung auch auf Mercuroniträt auszudehnen ist, sodass wirklich¹⁾ das Quecksilber in diesem Electrolyten in der kurzen Zeit schon die volle ihm in diesem Electrolyten eigene Ladung erhält, in welcher es sich in allen übrigen Electrolyten noch gar nicht ladet. Nähme man noch eine hohe electromotorische Kraft $Hg | HgNO_3$ an, so wäre vielleicht die auffällig kleine Capillarconstante dieser Fläche²⁾ zu erklären.

Aus unseren Versuchen geht hervor, dass das Amalgam mit von Null an steigendem Zinkgehalte in $ZnSO_4$ anfangs (schnell) abnehmende positive und nachher (langsam) zunehmende negative electromotorische Kräfte hat. Der Versuch I beschäftigt sich mit einem $Am | Am_{11}$, welches wegen seines geringen Gehaltes an electromotorisch wirksamem Zink noch positiv gegen Zinksulfat und gegen die Kraft des reinen Hg nur um 0,2 Dan. erniedrigt war. Das Amalgam aller übrigen Versuche war bereits um 0,3 Dan. negativ gegen Zinksulfat. Dass Pellat's Amalgam zufälliger Weise gerade den geringen Zinkgehalt gehabt hat, für welchen $Am | ZnSO_4 = 0$ ist, ist nach seinen Angaben und aus anderen Gründen ausgeschlossen.

Und nun das letzte Resultat, um dessen willen die Versuche unternommen sind:

Mit steigendem Zinkgehalte des Amalgams zeigt sich eine wachsende Kraft $Am | Hg$. Im Versuch I hat sie erst die Grösse 0,021 Volt. In den übrigen erreicht sie diejenige 0,156 Volt. Das Amalgam ist dabei 1) durch die Art seiner

1) Vgl. F. Paschen, l. c. p. 57 Anm. 3.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 40. p. 51. 1890; 39. p. 55. 1890.

Herstellung, 2) durch seine electromotorische Stellung in ZnSO_4 definirt.

Ob diese Definition genügt, d. h. alle Bedingungen umfasst, von welchen die Contactkraft $\text{Hg} \mid \text{Am}$ abhängt, darüber können wir nichts wissen. Es sollen Beziehungen bestehen zwischen den verschiedenen Spannungsreihen, nämlich 1) derjenigen des Metallcontactes (hierüber ist nichts mit Sicherheit zu sagen), 2) derjenigen der in einen Electrolyten tauchenden Metalle (sehr complicirte Erscheinungen). 3) derjenigen der in Luft (oder einen anderen Isolator) tauchenden Metalle (wahrscheinlich noch complicirtere Erscheinungen). Nach den hierüber herrschenden Anschauungen würde allerdings unsere Definition genügen, und die von uns gemessene Kraft zwar noch eine untere Grenze, aber nicht mehr weit entfernt sein von der Kraft $\text{Hg} \mid \text{Zn}$, wie die Kraft $\text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg}$ zwar noch eine untere Grenze, aber nicht mehr weit entfernt ist von derjenigen $\text{Zn} \mid \text{L} \mid \text{Hg}$. Was ich behaupte, ist indessen nur, dass es ein Amalgam gibt von den beschriebenen Eigenschaften, welches gegen Quecksilber eine Kraft von dieser Grösse zeigt.

Die Grössenordnung ist $\frac{1}{10}$ von derjenigen, welche die Versuche mit Luftcondensatoren ergeben und zehnmal so gross, als nach Edlund zu erwarten wäre.

Pellat¹⁾ findet durch Dehnung der Oberflächen für die Kraft $\text{Am} \mid \text{H}_2\text{SO}_4$ den Werth 0,02 Volt (gegen dessen Grösse und Richtung bereits Ostwald²⁾ Bedenken erhoben hat), für $\text{Hg} \mid \text{H}_2\text{SO}_4$ denjenigen 0,97 Volt und, da sich $\text{Hg} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Am}$ zu 1,44 Volt ergab, für $\text{Hg} \mid \text{Am}$ den Werth 0,49 Volt. Ich fand mit dem Am des Versuches V für $\text{L} = \text{H}_2\text{SO}_4$ vom spec. Gew. 1,002 bei $17,8^\circ \text{C}$. folgende Daten in Volt:

$$\text{Hg} \mid \text{L} \mid \text{Am} = 1,370, \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Am} = 0,425.$$

Interpoliren wir dazu aus der Tabelle der früheren Mittheilung³⁾ $\text{Hg} \mid \text{L} = 0,741$ Volt, so folgt $\text{Am} \mid \text{Hg} = 0,20$ Volt (ist zu gross s. u.).

1) Pellat, Compt. rend. 104. p. 1099. 1887.

2) Ostwald, Refer. Zeitschr. f. phys. Chem. 1887. p. 520.

3) F. Paschen, l. c. p. 55.

Selbst in dieser verdünnten Schwefelsäure änderten sich die Zahlen schnell, da die Säure das Zink des Am angreift, und da eine sehr geringe Aenderung des an sich geringen Zinkgehaltes sehr grosse Aenderungen bringt. Dadurch erklärt sich Folgendes: Liess ich den Strahl ganz eintauchen, so wurde er um 0,0014 bis 0,0412 Dan. negativ gegen das untere Amalgam, welches längere Zeit mit der Säure in Berührung gestanden¹⁾, also nicht mehr so zinkhaltig war, wie der Strahl. Goss ich darauf alles Am aus und verglich den ganz eintauchenden Strahl mit den ersten dann wieder abgefallenen Tropfen, so erwies er sich im Anfang sehr schwach positiv und wurde bald wieder negativ gegen dieselben. Diese ersten Tropfen geben den jedenfalls noch zu kleinen Werth: $L | \text{Am} = 0,455 \text{ Volt}$, also ist der oben gegebene Werth für $\text{Am} | \text{Hg}$ zu gross. In H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,016 ergab der ganz eintauchende Strahl für $\text{T}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Am}$ für die ersten Tropfen des Am den Werth 0,0428 Dan., für länger in der Säure befindliches Am denjenigen 0,1114 Dan. Hier konnte ich selbst bei schneller Manipulation die umgekehrte Richtung der Kraft nicht mehr wahrnehmen. Erst der richtig justirte Strahl war positiv gegen das untere Am und zwar nur um 0,2 Dan.: Also infolge der Zinkauflösung gänzlich falsche Zahlen. Die Zinkauflösung in dieser concentrirteren Lösung machte sich auch durch Gasblasen bemerkbar. Wegen dieser Unregelmässigkeiten zog ich sorgfältig neutralisirtes ZnSO_4 für die obigen Versuche vor. Pellat's unteres Am wird, wie das meine, durch die Säure mehr oder weniger Zink verloren haben. Durch die Dehnung bringt er von der oberen Am-Fläche frische Theile, welche ihr Zink noch nicht verloren haben, mit der Säure in Berührung. Also muss das obere Am negativ gegen das untere erscheinen: genau wie bei der Anordnung meiner ganz eingetauchten Strahlelectrode. Ich finde mit dieser sein unrichtiges Resultat wieder. Uebrigens drängt das Verhalten des ganz in H_2SO_4 eingetauchten Am-Strahles zu dem Schlusse, dass sich

1) Genau wie früher (l. c. p. 55) für THg in KCN gefunden, sodass der dort bemerkte Widerspruch lösbar erscheint.

das Am auch in H_2SO_4 wie in $ZnSO_4$ in äusserst kurzer Zeit¹⁾ mit der ihm hierin eigenen Doppelschicht versieht.²⁾

Zum Schlusse seien die Resultate in Volt zusammengestellt:

Nr.	Sp. Gew. von L	$Zn_{am} L Hg \rightarrow$	$Am L Hg \rightarrow$	$Am L \rightarrow$	$Hg L \leftarrow$	$Am Hg \leftarrow$	$Am L S_{Hg} \rightarrow$
I	1,305	1,2384 1,2456	0,2478 0,1995	-0,4049 -0,4373	0,6417	0,0214	—
II	1,193	1,2665	1,1673	0,3880	0,6595	0,1634	0,5102
III	1,196	1,2670	1,1659	0,3350	0,6594	0,1613	0,5061
IV	1,394	1,2056	1,1134	0,3491	0,6269	0,1391	0,4910
V	1,397	1,2027	1,1104	0,2893	0,6605	0,1611	0,4821

Die Abhängigkeit der Kraft $Am | ZnSO_4 | S_{Hg}$ vom Zinkgehalte des Am und zugleich von der Concentration der Lösung ergibt folgende Zusammenstellung in Volt:

Procentgeh. des Am an Zn	Spec. Gew. von $ZnSO_4$ 1,195	1,369	Δ
0	-0,6595	-0,6287	0,0308
wie in den Vers. II—V	+0,5082	+0,4866	0,0216
100	+0,6087 ³⁾	+0,5782 ³⁾	0,0305

Es nehmen also beide Kräfte, $Hg | ZnSO_4$ und $Zn | ZnSO_4$ mit der Concentration gleich stark ab. Die Summe dieser beiden Abnahmen (unter Δ) $0,0308 + 0,0305 = 0,0613$ muss gleich der Abnahme der Kraft des ganzen Elementes bei gleicher Concentrationszunahme sein: $1,2668 - 1,2042 = 0,0626$. Aehnlich finden wir aus den Differenzen der Werthe von $Am | ZnSO_4 | S_{Hg}$ für Am von verschiedenem Zinkgehalte die oben direct gemessenen Kräfte der Elemente wieder:

$Zn L Hg =$	$s = 1,195$	1,396	$Am L Hg =$	$s = 1,195$	1,396
$\rightarrow$	0,6087	0,5782	$\rightarrow$	0,5082	0,4866
	+0,6595	+0,6287		+0,6595	+0,6287
	1,2682	1,2069		1,1677	1,1153

Münster, den 22. Juli 1890.

1) Im Verhältniss zum Quecksilber.

2) Natürlich wird die Geschwindigkeit der Oberflächenausbreitung bei Pellat's Methode der Dehnung entsprechend der Ausbildungsgeschwindigkeit der vorliegenden Doppelschicht zu wählen sein, damit diese Methode brauchbar ist. Da sich die gedehnte Am-Fläche in Pellat's Versuch wie meine Tropflectrode T_{am} verhält, ist die nothwendige Dehnungsgeschwindigkeit auch nicht annähernd erreicht gewesen.

3) Aus dem Vers. I der vorhergehenden Mittheilung interpolirt.

**V. Ueber den Einfluss von Dehnung und Torsion
auf das magnetische Moment von Nickel- und
Eisendrähten und über die gleichzeitig in diesen
entstehenden electrischen Ströme:**

von L. Zehnder.

(Habilitationsschrift.)

(Hierzu Taf. IV u. V.)

Einleitung.

Durch Untersuchungen über Deformationsströme¹⁾ wurde ich auf electrische Ströme geführt, welche durch Torsion gestreckter, längs magnetisirter Drähte entstehen. In zahlreichen Versuchen hatte ich die normale Längsmagnetisirung nur durch den Erdmagnetismus entstehen lassen, indem ich Drähte in der Inclinationsrichtung ausglühte und erkalten liess. Wurden sie in der gleichen Richtung in den Stromkreis eingeschaltet, so erhielt ich starke Torsionsströme. Drehte ich die Drähte im Stromkreise um, sodass ihre Nord- (nach Norden zeigende) Pole nach oben gerichtet waren, so entstanden in ihnen bei sehr schwachen Drillungen noch die Ströme, welche von der Lage der ursprünglich in ihnen erzeugten Magnetpole abhängig waren. Sehr bald aber wurden bei weiter fortgesetzten Drillungen jene Ströme geringer, sie verschwanden ganz und zuletzt gingen sie in entgegengesetzt gerichtete Ströme über. Dabei zeigte die Untersuchung der Polarität der Drähte auch einen gleichzeitigen Polwechsel im Sinne der Einwirkung des Erdmagnetismus an. Noch deutlicher wird diese Umkehrung der Magnetisirung nur durch die Torsion allein unter der Einwirkung des Erdmagnetismus, wenn man in der ersten oben besprochenen Lage durch einige stärkere Drillungen die Drähte etwas härter gemacht, die ihnen anfänglich gegebene magnetische Polarität mehr an dieselben gebunden hat.

Sodann machte ich die Beobachtung, dass ein aus-

¹⁾ Zehnder, Wied. Ann. 38. p. 68. 1889.

geglühter weicher Draht insbesondere bei jeder bleibenden Deformation dem Einflusse des Erdmagnetismus stark unterworfen ist. Wenn ich z. B. in der Ost-Westrichtung ausgeglühte Drähte, welche infolge dieser Behandlung keine wesentliche Längsmagnetisirung besaßen, in der Weise zu Spulen wickelte, dass die Axen der Drahtelemente während der zur Wickelung nöthigen Deformation stets in der Inclinationsrichtung lagen, so erhielt ich sehr wirksame Spulen mit zum Voraus bestimmbarer Stromrichtung, während umgekehrt das Wickeln von Spulen in einer zu der angegebenen senkrechten Richtung den Einfluss des Erdmagnetismus möglichst eliminirte.

Diese Erscheinungen veranlassten mich, bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen über Torsionsströme alle nicht genauer definirbaren magnetischen Einflüsse dadurch zu beseitigen, dass ich die Drähte stets in der Inclinationsrichtung ausglühte und erkalten liess und dass ich dieselben, ohne sie je aus dieser Richtung gebracht zu haben, in meinem Torsionsapparat festklemmte, um dieselben in verschiedenen, im Sinne des Erdmagnetismus auf sie einwirkenden magnetischen Feldern zu untersuchen. Damit ich dabei einen allfälligen Zusammenhang dieser Torsionsströme mit der Längsmagnetisirung erkennen konnte, verfolgte ich gleichzeitig die Aenderung der magnetischen Momente der Drähte bei ihrer Torsion.

Die bisherigen mir bekannt gewordenen Untersuchungen über Torsionsströme habe ich in meiner oben erwähnten früheren Mittheilung zusammengestellt. Häufiger ist die Aenderung des magnetischen Moments von längsmagnetisirten Drähten mit der Torsion untersucht worden, so von Matteucci ¹⁾, Wertheim ²⁾, den Herren G. Wiedemann ³⁾, Sir William Thomson ⁴⁾, M. Pérard ⁵⁾, über welche Arbei-

1) Matteucci, Compt. rend. 24. p. 301. 1847. Ann. de chim. et de phys. (3) 53. p. 385. 1858.

2) Wertheim, Compt. rend. 35. p. 702. 1852.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 103. p. 563. 1858; 106. p. 161. 1859. Verhandl. d. Baseler Naturf. Ges. 2. p. 169. 1860.

4) W. Thomson, Phil. Trans. 1875. Proc. Roy. Soc. 27. p. 439. 1878.

5) Pérard, Bull. de l'Acad. de Belgique (2) 42. Nr. 12. 1870.

ten in Wiedemann's Electricität, Bd. 3, p. 671 ff. 1883 und in den Nachträgen berichtet wird. Seither sind von Hrn. G. Wiedemann¹⁾ weitere Untersuchungen mit Eisen- und Nickeldrähten, von Hrn. H. Nagaoka²⁾ solche mit Nickeldrähten bei gleichzeitiger Aenderung der Längsspannung in denselben ausgeführt worden, welche bei Eisen und Nickel einen umgekehrten Einfluss der Deformation erkennen lassen.

Vorrichtungen und Apparate.

Für meine Versuche stellte ich eine besondere Vorrichtung her zum möglichst gleichmässigen Ausglühen der Drähte. Ich versah ein Messingrohr *AA* (Fig. 1 Taf. IV) von 1,5 cm lichter Weite auf einer Länge von 85 cm mit 1 cm voneinander entfernten, in gerader Linie liegenden Bohrungen, deren Durchmesser vom einen Ende zum anderen fortwährend abnahmen (von 0,22—0,12 cm). Leitete ich in dieses Rohr Leuchtgas und mittelst eines Gebläses eine passende Luftmenge ein, nach dem Principe der Glasbläserlampe, so erhielt ich eine Reihe von intensiven Gasflämmchen, welche die benutzten Drähte *DD* in ein Paar Minuten gleichmässig in helle Rothgluth bis Weissgluth versetzten. Das Messingrohr befand sich dabei in der Inclinationsrichtung, die kleineren Bohrungen nach oben gerichtet, das Luft- und Gasgemisch von unten in das Rohr eintretend. Anfänglich legte ich den Draht an sieben Stellen auf dünne Neusilberdrähte *mm*, um ihn gegen Verbiegungen zu schützen. Es war aber an den Auflagepunkten der Drähte die Abkühlung eine viel raschere als an den übrigen Stellen, wodurch eine grössere Zahl von Folgepunkten entstand. Um dies zu vermeiden, hängte ich die auszuglühenden Drähte vermittelst ganz dünner 2 cm langer Platinschlingen von nur 0,014 cm Drahtdurchmesser an jenen Neusilberdrähten auf und erhielt dabei eine sehr gleichmässige Abkühlung.

Die ersten in dieser Weise in der Inclinationsrichtung

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 27. p. 376. 1886.

2) H. Nagaoka, Journ. of the Coll. of Sc. Imp. Univ. Japan. 2. p. 284; 2. part. IV, p. 304. 1888 u. 3. pt. III. p. 189. Beibl. 13. p. 189. 190. 1014. 1889.

ausgeglühten Drähte untersuchte ich mit einer kleinen Bussole, um Folgepunkte in denselben erkennen zu können. Dann glühte ich die Drähte nochmals in gleicher Weise aus, um die störenden Einflüsse der starken Annäherung der kleinen Magnetnadel aufzuheben. Da sich aber bei diesen Prüfungen mit der Bussole nach der Aufhängung der auszuglühenden Drähte an den dünnen Platindrahtschlingen nur noch kaum wahrnehmbare Folgepunkte zeigten, welche auf meine Versuche nicht wesentlich störend einwirken konnten, wiederholte ich die Prüfung mit der Bussole später nicht mehr an allen Drähten.

Während Nickeldrähte, die vor dem Ausglühen gerade gebogen wurden, diese Form auch während des Ausglühens fast vollständig bewahren, verbiegen sich Eisendrähte beim hellen Glühen sehr stark, trotz gleichmässiger Aufhängung. Diese schädliche Wirkung konnte ich vermeiden, indem ich ein Stück eines längeren Drahtes dadurch gerade richtete, dass ich dasselbe in meiner Vorrichtung ausglühte, unter gleichzeitiger Ausübung von Kräften, welche den Draht während des Glühens streckten. Ein solches Drahtstück wurde dann in der gewünschten Länge abgeschnitten und verbog sich bei weiterem Ausglühen nicht mehr wesentlich, wenn ich noch den Einfluss des Eigengewichtes des Drahtes dadurch möglichst eliminirte, dass ich mittelst eines um eine Rolle *E* (Fig. 1) geschlungenen dünnen Platindrahtes eine dem Drahtgewichte entsprechende Kraft *F* in der Inclinationsrichtung aufwärts auf denselben wirken liess, wie dies in der Figur angedeutet ist.

In unmittelbarer Nähe dieser Ausglühvorrichtung (16 cm davon entfernt) befand sich der Torsionsapparat (Fig. 2 Taf. IV) auf derselben Grundplatte *BB* montirt, während des Ausglühens durch ein dazwischen gestelltes Brett vor schädlichen Wärmewirkungen geschützt. In eine feste Klemme *a* desselben wurden die oberen Enden der Drähte fest gespannt, während ihre unteren Enden in einer Klemme *b* befestigt wurden, welche durch ein Paar S-förmige Neusilberfedern *c*, jede von ungefähr 5 cm Gesamtlänge, 1,8 cm Breite und 0,03 cm Dicke, mit dem drehbaren Theile *d* eines Torsionskopfes verbunden war. Durch diese federnde Verbindung *c*

wurde die Längsausdehnung der untersuchten Drähte in keiner Weise, auch nicht durch Reibung, beeinträchtigt, während doch die Drillungen vollständig durch dieselbe sich übertragen liessen. Sodann konnte man, unabhängig von der Torsion und gleichzeitig mit derselben, Zugkräfte auf den Draht in seiner Längsrichtung wirken lassen, indem man verschiedene Gewichte P mittelst einer um eine Rolle f geschlungenen Schnur an einem mit der Klemme b verbundenen Hacken g angreifen liess. — Verstellbare Anschläge gestatteten die untere Klemme b an jeder Stelle der Theilkreisscheibe e festzuhalten; die Ablesung der Torsionswinkel geschah mittelst eines an der Klemme b angebrachten Nonius, welcher auf eine Gradtheilung des zugehörigen Theilkreises e zeigte.

Zur Beobachtung der Aenderung der magnetischen Momente der Drähte war östlich von der Klemme a ein Spiegelmagnetometer aufgestellt, dessen Ringmagnet ungefähr in der Höhe der Magnetpole der Drähte sich befand. — Um die Torsionsströme verfolgen zu können, setzte ich auf die Drähte, nachdem ich dieselben an den betreffenden Stellen mittelst Glaspapiers von Oxyd befreit hatte, Quecksilbernäpfchen h (Fig. 2), von welchen dicke, amalgamirte Kupferdrähte die Leitung bis zu den Quecksilbernäpfchen i und von diesen zu dem 300 cm entfernten Wiedemann'schen Spiegelgalvanometer G vermittelten, so zwar, dass der Stromkreis erst mittelst einer kleinen Brücke k der Näpfchen i geschlossen wurde. Man konnte demnach die Aenderung des Nullpunktes des Galvanometers, die in den Drähten circulirenden Thermostrome und die Torsionsströme von einander getrennt beobachten. Zur Beurtheilung der bei der Torsion der Drähte auftretenden Stromstärke mag die Angabe dienen, dass ein constanter, in den Spulen des Galvanometers circulirender Strom von der Stromstärke 1 Milliampère einen Ausschlag von ungefähr 210 Scalentheilen bewirkte. Ferner betrug der Gesamtwiderstand der beiden Galvanometerspulen, der Leitungsdrähte und der benutzten Eisen- oder Nickeldrähte zusammen ziemlich genau 0,3 Ohm.

Die Ablenkungen der Magnetometer- und der Galvanometernadeln beobachtete ich mit Fernrohr und Scala, und

zwar mit einem einzigen, direct auf das Galvanometer gerichteten Fernrohre, indem ich mittelst eines vor dem Objective desselben befindlichen kleinen Spiegels die zum Magnetometer gehörige Scala in das Fernrohr projecirte, sodass die beiden Scalen des Galvanometers und des Magnetometers direct übereinander im Gesichtsfelde des Fernrohrs erschienen.

Die anfänglichen Versuche sind nur unter dem Einflusse des Erdmagnetismus, d. h. mit der Feldstärke $H = 0,464 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$ ausgeführt worden. Um auch in anderen magnetischen Feldstärken Versuche anstellen zu können, verfertigte ich aus dickem, gut besponnenem Kupferdrahte, den ich auf eine weite Glasröhre wickelte, eine 73,5 cm lange Spule I von 350 Windungen, welche die 72,5 cm voneinander entfernten Quecksilbernäpfchen h eben noch etwas überragte, in der Fig. 2 durch die punktirten Linien l angedeutet. Der Durchmesser der Windungen betrug 3,7 cm. Aus demselben Drahte wickelte ich noch eine gleiche Spule II, welche ich direct neben der ersten anbrachte, in der Verticalebene durch die Inclinationsrichtung, sodass sie, vom gleichen Strome wie die Magnetisirungsspule, jedoch in entgegengesetzter Richtung durchflossen, die Einwirkung der letzteren auf das Magnetometer auch bei abgelenkten Nadelstellungen fast vollständig aufhob. Für die späteren Versuche verlegte ich die Spule II um so viel in östlicher Richtung, dass nun beide Spulen I und II westlich und östlich genau gleichweit vom Magnetometer entfernt waren und ihre gegenseitige Einwirkung auf das Magnetometer bei Stromschluss auf das vollständigste compensirten. Die Stromstärke in der Magnetisirungsspule bestimmte ich mittelst eines von Hrn. F. Kohlrausch construirten Federgalvanometers, welches ich mit einer Tangentenbussole von bekanntem Reductionsfactor verglich, in absolutem Maasse, und erhielt nun die Feldstärke aus der mit genügender Annäherung gültigen Formel:

$$H = \frac{4\pi ni}{l},$$

wenn $n = 350$ die Anzahl der Spulenwindungen,

$l = 73,5 \text{ cm}$ die Spulenlänge,

i die Stromstärke in absolutem Maasse

in die Gleichung eingesetzt wurden. Zu der daraus erhaltenen Zahl war die Intensität des Erdmagnetismus, welche in verstärkendem Sinne wirkte, zu addiren.

Die magnetischen Momente M berechnete ich aus der empirischen Gleichung $M = \frac{5}{6} l m$, wenn $l = 83,6$ cm die Drahtlänge und m den in einem Magnetpole des Drahtes concentrirt gedachten freien Magnetismus bedeutet. Dabei setzte ich für m den Werth ein, welchen man erhält, wenn man nur den oberen Magnetpol des Drahtes als auf die Magnetometernadel einwirkend betrachtet, was bei der grossen Entfernung des unteren Poles von der Nadel (ca. 80 cm) und bei den fast senkrecht nach unten wirkenden von diesem Pole ausgeübten Kräften sicher in erster Annäherung gestattet ist. Die Gleichung für m lautet dann:

$$m = Hr^2 \operatorname{tg} \beta,$$

worin H die Horizontalintensität des Erdmagnetismus, $r = 29,2$ cm die Entfernung des Nadelmittelpunktes vom oberen Magnetpole des Drahtes, und β den an der zugehörigen Scala beobachteten Ablenkungswinkel der Magnetometernadel bedeutet.

Um die magnetisirenden Ströme von Null bis zu der gewünschten Höhe langsam ansteigen zu lassen, verfertigte ich einen beiderseits in Capillaren endigenden Heber. Für die Beobachtungen stellte ich zuerst alle nöthigen Verbindungen der Leitungsdrähte untereinander und mit den Elementen her und füllte die fast ausschliesslich benutzten Bunsenelemente bis auf das letzte, in welchem ich die Kohle in den trockenen in der verdünnten Schwefelsäure stehenden Thonbecher stellte. Wenn ich nun mittelst jenes Hebers die Salpetersäure zuerst tropfenweise, dann allmählich rascher in die Thonzelle fliessen liess, so hob sich die Stromstärke entsprechend langsam von derjenigen, welche der Leitungsfähigkeit des in Schwefelsäure stehenden Thonbechers an seinen Berührungspunkten mit der Kohle entsprach, bis zu der vollen Stärke. In gleicher Weise öffnete ich den Strom durch Abfliessenlassen der Salpetersäure mittelst jenes Hebers bis auf wenige Tropfen. Hierauf zog ich die Kohle unter fortwährendem Andrücken derselben an die Wandung des durchfeuchteten Thonbechers nach oben, wodurch offenbar

der Widerstand der Stromleitung vor dem Oeffnen des Stromes ebenfalls langsam bis auf grosse Werthe zunehmen musste. In dieser Weise glaube ich den störenden Einfluss zu rascher Intensitätsänderungen der benutzten Ströme für meine Versuche genügend eliminirt zu haben.

Die verwendeten Nickeldrähte sind von Desaga in Heidelberg mit der Bezeichnung „reiner Nickeldrähte“ bezogen worden. Derselbe hatte auch die Freundlichkeit, sich wegen der Beschaffung von reinen Cobaltdrähten an verschiedene Fabrikanten zu wenden, konnte mir aber leider keine solche liefern, weil es, wie es scheint, noch nicht gelungen ist, Cobalt zu Drähten zu ziehen. Die Eisendrähte stammen aus der Fabrik von J. L. Hüttlinger in Schwabach und werden als käuflich rein bezeichnet. — Die ganze Länge der Drähte betrug stets fast genau $l = 83,6$ cm, der Durchmesser der Nickeldrähte war 0,15 cm, derjenige der Eisendrähte 0,11 cm.

Orientirende Vorversuche.

a. Belastungsversuche. — Von meinen Beobachtungen erwähne ich zuerst einige Belastungsversuche an weichen, in der Inclinationsrichtung ausgeglühten und in derselben festgespannten Drähten unter dem Einflusse des Erdmagnetismus, ohne Torsion, welche ich hauptsächlich anstellte, um allfällig bei plötzlichen Dehnungen auftretende electriche Ströme zu erkennen. Ich liess deshalb sieben verschiedene Gewichte von 1000 bis 13000 g plötzlich auf die Nickel- oder Eisendrähte wirken, und ebenso plötzlich hob ich diese Zugkräfte auf, ohne aber eindeutige electriche Ströme dabei wahrzunehmen. Die geringen, fast nicht bemerkbaren Ausschläge der Galvanometernadel konnten von der Erdinduction beim Geraderichten der Drähte oder von anderen, mir nicht näher bekannten Ursachen herrühren.

In der nachstehenden Tab. I (p. 218), in deren erster Zeile Drahtsorte und Beobachtungsdatum angegeben sind, habe ich einige Aenderungen der magnetischen Momente durch solche plötzlich ausgeübte und ebenso rasch aufgehobene Belastungen — Columnen P , Gewichtsangabe in Grammen — dargestellt. In den Columnen (M) stehen die den magnetischen Momenten

entsprechenden Ablesungen an der zum Magnetometer gehörigen Scala, und zwar beziehen sich (M_1) und (M_2) auf die Ablesungen ohne und mit Belastung respective.¹⁾

Tabelle I.

a. Nickeldraht. (4. Nov. 1889).						b. Eisendraht. (20. Nov. 1889).		
P	(M_1)	(M_2)	P	(M_1)	(M_2)	P	(M_1)	(M_2)
1000	285	266	2000	257	239	1000	338	341
2000	281	251	3600	258	230	2000	340	348
3600	278	232	5700	259	222	3600	344	357
5700	270	224	7700	257	218	5700	352	361
7700	263	216	10400	257	213	7700	359	355
10400	262	212	13000	253	210	10400	360	338
13000	254	209	10400	252	211	13000	357	324
10400	252	211	7700	256	215	10400	353	333
7700	253	216	5700	252	220	7700	353	344
5700	255	218	3600	254	226	5700	353	351
3600	256	225	2000	254	236	3600	353	355
2000	253	235	1000	256	245	2000	354	355
1000	254	244				1000	355	355

Man erkennt aus den Columnen (M_1) der Tabelle in erster Linie eine Abnahme der magnetischen Momente des unbelasteten Nickeldrahtes, eine Zunahme derjenigen des unbelasteten Eisendrahtes im Verlaufe der Belastungsversuche, vielleicht infolge dieser Versuche, durch welche wohl gleichzeitig auch die Härte der Drähte, insbesondere wegen der plötzlichen Spannungsänderungen und wegen der Erschütterungen, geändert worden ist. Aus der Vergleichung der Columnen (M_1) und (M_2) ergibt sich ferner für den Nickeldraht eine mit der Belastung zunehmende Verminderung der magnetischen Momente, dagegen für den Eisendraht mit zunehmender Belastung anfänglich eine Zunahme, später, bei grösseren Belastungen wieder eine Abnahme der magnetischen Momente. Weiter habe ich diese Erscheinungen nicht verfolgt, weil über den Einfluss von Dehnungen auf das mag-

1) Die unter (M) angegebenen Zahlen entsprechen den magnetischen Momenten der Drähte in der Weise, dass zwar die Differenzen der (M) den Änderungen der magnetischen Momente M , nicht aber die Zahlen (M) selbst den magnetischen Momenten M proportional sind. Vielmehr ist $(M) = a + cM$, wobei a die Einstellung des unabgelenkten Magnetometers in Scalentheilen, c eine Constante bedeutet. Vgl p. 221.

netische Moment von Drähten schon zahlreiche andere Beobachtungen vorliegen.¹⁾ Vielmehr wandte ich mich meinem eigentlichen Ziele zu, den Beobachtungen des Einflusses reiner Torsion ohne Dehnung, sowie der vereinten Wirkung von Torsion und Dehnung auf die magnetisirten Drähte.

b. Versuche über vereinte Torsion und Dehnung. — Bei diesen Versuchen machte ich (die allerersten Beobachtungen ausgenommen) die Ablesungen in der Reihenfolge: t_1 , G_0 , G_1 , G_2 , t_2 , (M) , α , wobei t die Ablesungszeiten, G die Galvanometer-, (M) die Magnetometernadeleinstellungen, an ihren zugehörigen Scalen mit dem Fernrohre beobachtet, und α die am Theilkreise abgelesenen Winkel bedeuten. Von den Galvanometereinstellungen entspricht G_0 der unterbrochenen Stromleitung, G_1 der geschlossenen Leitung, d. h. den in der Leitung circulirenden Thermoströmen, G_2 den durch die Torsion im magnetischen Drahte entstehenden electricischen Strömen, resp. den durch dieselben bewirkten ersten Ausschlägen der Nadel. Die Thermoströme waren in den meisten Fällen sehr schwach, veranlassten nur geringe Ablenkungen um wenige Scalentheile, oft sogar nur um Bruchtheile von solchen. Um so mehr boten sie mir ein willkommenes Kriterium für eine gute Leitung der Ströme von den magnetisirten Drähten durch ihre Quecksilbernäpfehen hindurch zu den Leitungsdrähten des Galvanometers. Auch liess sich die Richtung der Torsionsströme mit Hülfe von solchen Thermoströmen prüfen. Für Nickeldrähte habe ich diese Richtung in meiner oben erwähnten Arbeit definirt: *Tordirt man einen in normaler Weise längsmagnetisirten Nickeldraht in der Weise, dass die Parallelen der Drahtaxe in Rechtsschraubenlinien übergehen, so erhält man in dem Drahte einen electricischen Strom in der Richtung vom Südpol zum Nordpol; und umgekehrt bei Detorsion, resp. entgegengesetzter Torsion. In Eisendrähten erhält man, mit wenigen Ausnahmen, auf die ich weiter unten aufmerksam machen werde, entgegengesetzt gerichtete Ströme.*

In den folgenden Tabellen ist stets die Belastung P , bei welcher die Beobachtung gemacht wurde, und das Beobach-

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität 3. p. 698. 1883; auch H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. Lond. 42. p. 224. 1887.

tungsdatum angegeben. Es bedeuten ferner cM die bei den Winkeln α abgelesenen Scalentheile, vermindert um die dem Magnetometernullpunkte entsprechende Scalenablesung; den Gleichungen p. 216 zufolge sind diese Zahlen den entsprechenden magnetischen Momenten der Drähte proportional und gewähren somit wenigstens über den Verlauf der Aenderungen klaren Einblick.¹⁾ $\Delta\alpha$ ist die Differenz von nacheinander am Torsionskreise gemachten Ablesungen, ist also dem jeweiligen Torsionswinkel gleich. Ferner nenne ich ΔG die Differenz der beiden Ablesungen G_2 und G_1 . Die Differenz ΔG ist dem bei der Torsion auftretenden electrischen Strome proportional, wenn die Dauer des Stromes gegen die Schwungsdauer der Nadel kurz ist, was der Fall war. Dividirt man jene Grösse ΔG durch $\Delta\alpha$, so erhält man eine Zahl, proportional dem electrischen Strome, den man bei der Torsion um 1° in dem betreffenden Torsionsintervalle im Mittel erhalten würde. Dies ist also die Bedeutung der in den Columnen $\Delta G / \Delta\alpha$ — in Hundertstel Scalentheilen — angegebenen Zahlen.

Einige Ergebnisse dieser orientirenden Vorversuche sollen nun mitgetheilt werden: Bei der ersten stärkeren Drillung eines frisch ausgeglühten unbelasteten Nickeldrahtes von der untordirten Lage anfangend um 82° stieg das magnetische Moment desselben rasch an bis zur grössten Torsion; bei der Detorsion sank es wieder bis nahe zum Ausgangspunkt, für die Torsion Null. Tordirte ich nach der entgegengesetzten Seite um den gleichen Betrag, so stieg zwar das magnetische Moment, nachdem es ein Minimum überschritten hatte, wieder an, jedoch bei weitem nicht mehr zu so grossen Werthen wie zuvor, obgleich ich ebenfalls um den gleichen Winkel von 82° , von der ursprünglichen Torsion Null an gerechnet, nach der entgegengesetzten Seite tordirte. Tab. II mag diesen Vorgang anschaulich machen.

1) Ich bemerke hier ausdrücklich, dass die letzte in den Tabellen der Vorversuche für cM angegebene Stelle wirklich abgelesen, eine weitere Stelle für meine Notirungen noch abgeschätzt wurde.

Tabelle II.
Nickeldraht.

(11. Juli 1889). $P = 0$ g.

α	(M)	($\Delta G / \Delta \alpha$)
100 ¹⁾	160	
121	201	48
141	299	93
161	333	22
		2
182	338	19
180	310	54
140	256	58
120	191	68
100	148	50
79	141	29
60	143	15
39	146	1
18	148	11
43	139	25
62	119	41
81	110	47
100	141	

(12. Juli 1889). $P = 2400$ g.

α	(M)	($\Delta G / \Delta \alpha$)	α	(M)	($\Delta G / \Delta \alpha$)
161 ¹⁾	77		160	79	
140	93	34	179	82	24
119	148	75	200	82	16
101	216	70	221	80	9
81	244	14	242	78	0
59	247	0	262	75	0
		0			0
39	248	24	281	71	15
60	219	87	260	60	28
81	171	50	239	36	30
99	128	57	217	15	37
121	92	45	199	21	37
141	82	32	178	54	37
160	79		160	95	

Auch in dieser Tabelle geben die in der zweiten Columne stehenden Zahlen (M) zwar über den Verlauf der magnetischen Aenderungen der Nickeldrähte Aufschluss; sie sind aber den magnetischen Momenten M selbst nicht proportional, vielmehr ist wiederum $(M) = a + cM$, d. h. die additive Constante a , die Reduction des an der Scala abgelesenen Magnetometernullpunktes auf den Scalennullpunkt darstellend, war nicht ermittelt worden.²⁾ Ferner sind die Zahlen ($\Delta G / \Delta \alpha$) der dritten Columne dieser Tabelle nur aus einer vorläufigen, von der späteren abweichenden, Galvanometeraufstellung erhalten und deshalb nicht ohne weiteres mit den Zahlen $\Delta G / \Delta \alpha$ der folgenden Tabellen vergleichbar.

In der Fig. 3, Taf. V, sind die Ergebnisse der Tab. II graphisch dargestellt, mit den Ablesungen α als Abscissen, den Werthen (M) als Ordinaten für die Curven der magnetischen Momente — M —, mit den Werthen ($\Delta G / \Delta \alpha$) als Ordinaten für die Curven der Torsionsströme — G —, und zwar sind diese letzteren Zahlen, als Mittelwerthe, in dieser

1) Untordirte Lage.

2) Der Werth der Constante c ergibt sich aus den Formeln p. 216.

und in allen folgenden Figuren jedesmal in der Mitte des der betreffenden Beobachtung entsprechenden Torsionsintervalles $\Delta\alpha$ aufgetragen worden, für Nickel von der Abscissenaxe aus abwärts, sodass die Curven der magnetischen Momente und diejenigen der Torsionsströme einen mehr oder weniger ähnlichen Verlauf zeigen. Die Ausgangspunkte der Curven habe ich durch kleine, sie umschliessende Kreise gekennzeichnet, die Richtung, in welcher die Curven bei den Torsionen durchlaufen werden, durch Pfeile angedeutet, und überdies der Deutlichkeit halber die erste, resp. dritte Torsion ausgezogen, die zweite (Rück-)Torsion punktirt gezeichnet.

Wird ein belasteter frisch ausgeglühter Nickeldraht in ähnlicher Weise der Torsion unterworfen, so erhalten wir einen ganz ähnlichen Verlauf der Aenderungen, wie aus den drei folgenden Columnen der Tab. II und aus der Fig. 3, Taf. V, zu ersehen ist. Bei diesem Drahte begann ich mit der Torsion nach der anderen Seite; ich tordirte den Draht schraubenlinks, während ich den vorigen Draht zuerst schraubenrechts tordirt hatte. Wie bei letzterem nahm bei der ersten Torsion das Moment stark zu, bei der Rücktorsion nahm es ab, bis etwa zum Anfangswerthe, blieb dann bei Torsion im gleichen Sinne über die Nulllage hinaus annähernd constant, und erreichte endlich bei der darauf folgenden Rücktorsion gegen die Nulllage nach Ueberschreitung eines Minimums wieder ungefähr den Anfangswerth.

Merkwürdige Aenderungen zeigte ein Nickeldraht, welchen ich mit $P = 2400$ g belastete und sodann Torsionen unterwarf, wie solche in der folgenden Tabelle III (p. 223) angegeben sind.

Ich ging von der Anfangslage 147° (nahe der Nulllage) aus, in welcher ich $cM = 41$ beobachtete; in tordirtem Zustande entsprach der Ablesung 184° der Werth $cM = 88$. Bei der Rücktorsion in umgekehrter Richtung erhielt ich für cM als Minimum 24 und am Ende der Rücktorsion, d. h. als der Draht nach der entgegengesetzten Seite bis zur Stellung 92° tordirt war, den Werth $cM = 83$. Bei der folgenden Torsion ergab sich das tiefere Minimum 13 und einer Ablesung 183° entsprach für cM erst der Werth 15, einer

solchen von 204° dagegen $cM = 29$. Rücktorsion ergab für cM wieder ein Minimum 24, dagegen bei 100° den Werth 61.

Tabelle III. Nickeldraht.

(21. Nov. 1889). $P = 2400$ g.

α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$
147	41	50	100	61	23
165	46	111	135	45	78
184	88	38	146	29	55
153	55	79	153	21	50
139	32	78	162	16	32
129	24	79	169	15	31
121	29	90	176	14	35
92	88	17	184	16	29
127	68	78	224	35	22
144	38	80	252	54	03
151	26	65	202	51	15
159	18	51	171	46	33
167	14	39	153	39	61
176	13	37	138	30	56
183	15	41	126	27	40
204	29	05	114	26	35
169	26	28	103	26	22
142	24	44	88	25	19
135	24	70	75	24	—
100	61	—	10	(23)	—

Nun tordirte ich neuerdings, erhielt als Minimum 14, tordirte aber so lange weiter, bis ich dem vorigen Extremwerthe einigermaassen nahe gekommen war, was erst bei der Stellung 252° der Fall war und den Werth $cM = 54$ ergab. Die Rücktorsion nahm ich diesmal sehr langsam vor, d. h. in vielen, kleinen, nicht schnell aufeinander folgenden Torsionen, weil ich vermuthete, es könne vielleicht die Geschwindigkeit der Drillungen, also die Zeit mit von Einfluss sein. Erst in einer halben Stunde war ich wieder bei dem Minimum angelangt; dasselbe lag jetzt bei 10° , war also gegen die anfängliche Lage desselben um ca. 130° verschoben worden. Ohne noch weitere Messungen mit diesem Drahte ausführen zu wollen, tordirte ich neuerdings in der entgegengesetzten Richtung; dadurch sank das Minimum auf -22 , auf negative Werthe, und auch nach der Entlastung des Drahtes las ich für $cM - 18$ ab. Ich spannte nun den Draht sofort aus, um die Richtigkeit des Nullpunktes des Magnetometers zu

controlliren, da ich zuerst eher an starke Nullpunktsänderungen, als daran dachte, dass durch einfache, verhältnissmässig nicht grosse Torsionen die Magnetisirung eines ursprünglich vollständig rein längsmagnetisirten Nickeldrahtes sich umkehren könnte. Es bestätigte sich aber diese Umkehrung der Magnetisirung vollständig, und auch bei vielen anderen Drähten habe ich durch ähnliche Wirkungen von vereinter Torsion und Dehnung die Magnetisirung umkehren können. Als ich den zu dem erwähnten Versuche verwendeten Draht neuerdings einspannte, hatte sein Moment wieder zugenommen; er hatte, wahrscheinlich infolge der beim Ein- und Ausspannen unvermeidlichen Erschütterungen, ein schwaches, seiner ursprünglichen Magnetisirung analoges magnetisches Moment angenommen. Beim Hin- und Hertordiren des nun unbelasteten Drahtes, in engen Torsionsintervallen, stieg das magnetische Moment desselben rasch wieder zu höheren Werthen an. Ob die Lage des Minimums wirklich auch von der Geschwindigkeit des Tordirens, also von der Zeit einigermaassen abhängig ist oder nur allein von den vorher mit dem Drahte vorgenommenen Torsionen und Dehnungen, kann ich durch die bisherigen Versuche noch nicht entscheiden. — Die in den verschiedenen Torsionsintervallen auftretenden electrischen Ströme (Columnne $\Delta G / \Delta \alpha$) wiesen bei jenen auffälligen Veränderungen der magnetischen Momente keine entsprechenden Eigenthümlichkeiten auf.

Wenn ich einen Nickeldraht zuerst ohne Belastung, dann bei zunehmenden Belastungen tordirte, und wenn ich nachher umgekehrt die Belastungen, bei welchen ich tordirte, wieder abnehmen liess, so erhielt ich nicht mehr die anfänglichen Werthe der magnetischen Momente und der electrischen Ströme. Von meinen auf diese Vorgänge bezüglichen Beobachtungen habe ich in der folgenden Tabelle IV einige zusammengestellt. In derselben sind nicht die Quotienten $\Delta G / \Delta \alpha$, sondern die Werthe $\Delta \alpha$ und ΔG einzeln eingetragen. Ich beobachtete bei den Belastungen $P=0, 2400, 4000, 8100$ g, gebe aber in der Tabelle nur die Beobachtungen für $P=0$ und 8100 g; die anderen Versuche ergaben entsprechende, zwischen den Grenzwerten liegende Mittelwerthe. Man sieht aus der Tabelle durch Vergleichung der

Tabelle IV. Nickeldraht Nr. 1.¹⁾

(11. Nov. 1889.) $P = 0$ g.				(11. Nov. 1889.) $P = 8100$ g.			
α	cM	$\Delta\alpha$	ΔG	α	cM	$\Delta\alpha$	ΔG
126	177	28	72	144	34	37	77
103	159	18	229	107	14	13	35
85	111	14	278	94	10	16	43
71	96	17	210	78	10	19	54
54	134	12	78	59	16	22	75
42	157	10	49	37	32		
32	172						
		94	916			107	284

(12. Nov. 1889.) $P = 8100$ g.				(12. Nov. 1889.) $P = 0$ g.			
α	cM	$\Delta\alpha$	ΔG	α	cM	$\Delta\alpha$	ΔG
144	22	55	95	151	116	33	70
89	3	54	127	118	104	20	149
35	25			98	85	18	183
		109	222	80	77	13	112
35	25	54	88	67	92	25	128
89	3	54	142	42	132		
143	23					109	642
		108	230	42	132	31	116
				73	108	16	214
				89	84	54	388
				143	143		
						101	718

α	cM	$\Delta\alpha$	ΔG	α	cM	$\Delta\alpha$	ΔG
143	143	53	316	143	143	53	316
90	90	54	390	90	90	54	390
36	142			36	142		
		107	706			107	706
36	142	55	388	36	142	55	388
91	81	54	373	91	81	54	373
145	149			145	149		
		109	761			109	761
145	149	54	280	145	149	54	280
91	94	54	435	91	94	54	435
37	140			37	140		
		108	715			108	715

ersten und letzten Beobachtungen für $P = 0$ g, dass die Werthe von cM nach einem solchen Turnus von Beobachtungen nicht mehr die gleichen Beträge annehmen, die sie vorher besaßen; die magnetischen Momente der Nickeldrähte werden für jeden Torsionswinkel durch solche Einflüsse bleibend vermindert. Auch die gleichen Torsionsintervallen entsprechenden Variationen der magnetischen Momente sind in ganz analoger Weise kleiner geworden. Jedoch scheint sich der Draht nach der Entlastung allmählich zu erholen, es steigen bei fortgesetzten Torsionen die Momente wieder etwas an.

1) In dieser und in den folgenden Tabellen sind die Nummern der fortlaufend bei den Versuchen nummerirten Drähte angegeben.

Die für die Belastung mit 8100 g gegebenen Werthe von cM haben in ihrem Verhältnisse zu den entsprechenden ohne Belastung geltenden Werthen nur einen relativen Werth. Den Nullpunkt des Magnetometers hatte ich nämlich vor diesen Beobachtungsreihen, welche zum Theil in der Tab. IV dargestellt sind, am 11. Nov. 1889, und nach denselben, am 12. Nov. bestimmt und zwischen den beiden Werthen eine Abweichung von 49 Scalentheilen gefunden. Ich reducirte dann die Beobachtungen auf den am gleichen Tage bestimmten Nullpunkt des Magnetometers. Es sind also die Zahlen der zweiten Reihe (für 8100 g) auf einen anderen Nullpunkt reducirt, als diejenigen der dritten Reihe (ebenfalls für 8100 g); somit können ihre Werthe nicht gegen einander abgewogen werden. Dagegen sind die Beobachtungen bei 0 g, in der ersten und letzten Reihe, sehr wohl vergleichbar, weil die Magnetometernullpunkte kurz vor, resp. kurz nach denselben bestimmt werden konnten.

Vergleicht man die bei diesen verschiedenen Versuchen erhaltenen electricischen Ströme miteinander, so sieht man, dass die Summen aller für das ganze Torsionsintervall beobachteten electricischen Ströme — die Integralströme — die ich am Fusse jeder entsprechenden Columnne angegeben habe, am Ende dieser Versuchsreihen ebenfalls kleiner geworden sind, als am Anfange. Sogar für grössere Torsionsintervalle erhält man in den letzten Reihen kleinere Integralströme als in den ersten. Doch scheinen diese Drähte nach der Entlastung auch die Eigenschaft, stärkere Torsionsströme zu liefern, nach und nach wieder zu erlangen; es nehmen in den letzten für 0 g gefundenen Beobachtungsreihen diese Integralströme allmählich wieder zu. — Nebenbei bemerkt sind die Integralströme nicht immer genau gleich für Torsion in der einen oder in der andern Richtung; wenigstens muss man diesen Schluss aus den letzten fünf Reihen für 0 g ziehen, welche alle nahezu in gleichen Torsionsintervallen sich bewegen und bei welchen das erste, dritte, fünfte Ergebniss kleiner ausfiel als das zweite und vierte.

Die Werthe der Integralströme lassen sich auch für die Beobachtungsreihen bei 8100 g miteinander vergleichen, weil die Nullpunktsänderungen des Galvanometers bei meiner

Beobachtungsanordnung nicht störend in Betracht kommen konnten. Bei dieser Belastung ist eine Abnahme der Integralströme gleichfalls erkennbar: Die zweite Reihe vom 11. Nov. ergibt im Torsionsintervalle 107° den Integralstrom 284, die beiden folgenden Beobachtungen, in der dritten Reihe dargestellt und am 12. Nov. erhalten, nachdem der Draht vorübergehend mit 13400 g, während der Nacht aber fortwährend mit 8100 g belastet geblieben war, in den Torsionsintervallen 109° und 108° die Werthe 222 und 230 resp. für die Integralströme. Und da im Allgemeinen die Einwirkungen auf die Ströme und auf die magnetischen Momente mehr oder weniger miteinander parallel gehen, so kann man rückwärts aus diesen Verhältnissen der Integralströme auf entsprechende Verhältnisse der magnetischen Momente schliessen. Demzufolge darf man wohl vermuthen, dass die in diesen Reihen für cM gegebenen Zahlen nicht zu sehr von der Wirklichkeit abweichen, und insbesondere, dass diese Zahlen in der zweiten Reihe in der That etwas grösser seien, als diejenigen in der dritten Beobachtungsreihe.

Aus der Tab. IV geht noch hervor, dass die Integralströme aller Wahrscheinlichkeit nach gar nicht davon abhängen, ob man die betreffende Torsion in einem einzigen Male oder in vielen einzelnen Theilen vorgenommen habe. Die letzten Beobachtungen der fünften Reihe, bei welchen das ganze Intervall nur in 2 Torsionen getheilt wurde, geben den Beleg dafür, dass zum mindesten die in diesem Falle erhaltenen Integralströme nicht wesentlich kleiner sein können, als diejenigen, welche sich ergeben, wenn man das ganze Intervall in mehrere, z. B. in 5 Theile theilt, wie dies im fünftletzten Versuche (am Kopfe der 4. Reihe mitgetheilt) der Fall war. Dies Resultat steht zwar im Widerspruch mit einem Ergebnisse des Hrn. Braun¹⁾, welcher bei einer grösseren Torsion nicht die Summe der Ströme der entsprechenden Theiltorsionen erhalten hat. Ich vermuthe aber, dass Hr. Braun zu weit stärkeren Torsionen überging, als ich, in welchem Falle die Ergebnisse vielleicht andere werden könnten.

1) Braun, Wied. Ann. 37. p. 110. 1889.

c. Versuche über den Einfluss der Grösse des Torsionsintervalles auf M und G . — Aus den bisherigen oben beschriebenen Versuchen hatte ich die Ueberzeugung gewonnen, dass man mit sehr gut ausgeglühten und in normaler Weise längsmagnetisirten Nickeldrähten für die Aenderungen der magnetischen Momente und ebenso für die Torsionsströme Werthe bekommen müsse, deren Verlauf ganz der nämliche sei, ob man mit der Torsion nach der einen oder nach der andern Seite, d. h. schraubenrechts oder schraubenlinks beginne. Es scheint zwar diese Anschauung selbstverständlich zu sein, allein der Erfolg stand derselben entgegen, denn bei meinen Versuchen besass stets das zuerst durch Torsion erzeugte magnetische Moment einen hervorragenden Einfluss, d. h. der Draht war im Sinne der durch die erste Torsion erzeugten Magnetisirung permanent magnetisch geworden.¹⁾ Es schien mir aber dies nur dann der Fall zu sein, wenn man eine (und zwar insbesondere die erste) Torsion zu gross werden und damit das magnetische Moment des in dieser Weise verdrillten Drahtes nach einer Seite zu sehr anwachsen liess, auch wenn man übrigens bei solchen Torsionen die Deformationen noch innerhalb der Elasticitätsgrenzen hielt. Um also symmetrische Curven zu erhalten, habe ich für die Folge die frisch ausgeglühten Nickeldrähte anfänglich nur kleinen Torsionen, in beiden Richtungen, um wenige Grade, unterworfen, dann liess ich die Torsionsintervalle grösser und grösser werden, bis ich endlich bei den grössten gewünschten Intervallen angelangt war. In dieser Weise vorbereitet ergaben die Drähte stets Curven, welche zu der Torsion Null fast vollkommen symmetrisch ausfielen, sogar in Fällen, in denen ich zu so grossen Torsionsintervallen überging, dass für dieselben die Elasticitätsgrenzen schon bei weitem überschritten waren.

Bei den in diesem Theile beschriebenen Versuchen verfolgte ich die Aenderungen der magnetischen Momente der Drähte Schritt für Schritt, nach dem Ausglühen, Einspannen, Aufsetzen der Quecksilbernäpfechen u. s. w. Insbesondere ergaben sich bei Aenderungen der Drahtspannungen verhält-

1) Vgl. p. 220, 222 u. Fig. 3 Taf. V.

nissmässig starke Aenderungen der magnetischen Momente. So spannte ich die in den Torsionsapparat festgeklemmten Drähte mit der Hand, liess sie dann wieder los, nachher drückte ich sie mit der Hand in ihrer Längsrichtung etwas zusammen und liess sie wieder los. Jedesmal war die Aenderung der magnetischen Momente eine verhältnissmässig grosse — für Ni ca. 0,4 des ganzen magnetischen Momentes —; nach Aufhebung dieser positiven oder negativen Dehnungen ging das magnetische Moment nicht mehr auf die Anfangswerthe zurück. Nun begann ich erst in der auf voriger Seite angegebenen Weise mit successive grösser werdenden Drillungen. Die in der folgenden Tab. V gegebenen Beobachtungsreihen sollen die Abhängigkeit der magnetischen Momente und der Torsionsströme eines Nickeldrahtes von der Grösse der Torsionsintervalle erläutern. Von der Torsion Null beginnend (1. Zeile¹⁾) wächst das Moment rasch an bis zu der grössten Torsion, bei der Rücktorsion nimmt dasselbe wieder ab, erreicht nahe der Torsion Null ein Minimum

Tabelle V.
Nickeldraht Nr. 4.
(26., 28. Nov. 1889.) $P = 0$ g.

α	cM		α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$
163	131,2	Mi.	157	133	276	163	138	224
156	130,4		171	147	224	187	212	68
152	131,3		184	195	115	213	247	12
160	130,3	Mi.	196	221	52	237	250	40
162	131,3	Mi.	182	209	137	212	228	96
157	130,6		168	178	284	185	184	204
152	131,3		155	136	288	150	158	?
160	129,4	Mi.	146	134	250	123	219	51
163	131,1	Mi.	131	182	141	96	245	13
156	130,4		116	220	58	70	248	44
154	131,4		132	206	168	97	224	104
159	130,2	Mi.	148	163	290	125	177	191
10°			161	130	285	154	158	226
			174	160	189	168	175	119
			185	200	113	192	227	40
			195	222		217	245	
			80°			157°		

1) Für die kleinsten Torsionsintervalle geben die ersten Zeilen eine Grenze des Intervalles an, nicht die ungefähr in der Mitte der beiden Grenzen liegende untordirte Lage.

Tabelle V. (Fortsetzung.) Nickeldraht Nr. 4.

(29./30. Nov. 89.) $P = 2400$ g.

α	cM		α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$
152	29,8		152	37	79	158	41	126
161	28,7	Mi.	170	43	154	178	48	137
163	30,2		184	81	146	202	130	54
156	30,0	Mi.	196	124	26	223	164	33
152	31,2		184	112	84	238	178	14
161	30,8	Mi.	171	83	165	250	185	24
163	37,2		158	43	132	235	175	48
156	37,0	Mi.	146	28	148	214	148	78
152	38,8		128	72	196	186	102	102
160	38,0	Mi.	113	144	25	156	60	117
163	38,9		127	128	114	141	56	121
155	38,7	Mi.	143	80	152	127	79	102
152	39,1		158	33	133	101	142	47
11°			171	25	163	75	184	25
			188	76	139	90	173	64
			199	114		118	125	110
			84°			147	60	108
						159	41	104
						170	38	109
						185	60	82
						234	177	16
						249	185	
						174°		

(2. Dec. 1889.) $P = 4000$ g.

α	cM		α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$
124	44,3		132	34	84	82	70	72
131	43,9	Mi.	143	33	101	77	80	4
135	44,7		163	53	76	90	76	36
127	44,9	Ma.	182	75	8	125	43	81
124	44,7		170	71	61	143	35	103
134	44,2	Mi.	149	47	53	155	42	79
135	46,0		132	28	57	175	62	54
129	46,3	Ma.	120	25	56	186	72	46
124	46,0		109	32	65	193	77	
133	45,7	Mi.						
135	46,1							
128	46,3	Ma.						
124	45,8							
11°						110°		

und nimmt bei Torsion nach der entgegengesetzten Seite, über die Torsion Null hinaus, neuerdings zu, bis dasselbe einen nahezu ebenso grossen Werth erreicht hat, wenn die grösste Torsion nach dieser Seite gleich der zuvor ausgeübten grössten Torsion nach jener entgegengesetzten Seite

geworden ist. Drillt man endlich den Draht wieder in die Nulllage zurück, so nimmt in entsprechender Weise das magnetische Moment ab und erreicht, wenn man in gleicher Richtung über die Nulllage hinaus tordirt, wiederum nahe der Torsion Null ein Minimum.

Bei der ersten zu jeder Belastung gegebenen Beobachtungsreihe suchte ich die besprochenen Minima der magnetischen Momente in möglichst enge Grenzen einzuschliessen, um zu erkennen, ob dieselben vielleicht bei sehr kleinen Torsionsintervallen völlig zum Zusammenfallen zu bringen seien. Es verliefen aber die Curven so flach, dass die Stellen dieser Minima nur mit Mühe festzustellen waren, und dementsprechend musste ich für cM in allen diesen Reihen die abgeschätzten Zehntelscalentheile noch mit in die Tabellen aufnehmen. In keinem Falle waren aber beide Minima völlig zur Deckung zu bringen, so sehr ich auch die Grenzen der Torsion einschloss. In der 3. Columnne dieser Beobachtungsreihen soll M_i die Stelle bezeichnen, an welcher das betreffende Minimum der hier erwähnten flach verlaufenden Curven beobachtet werden konnte.

Um den Einfluss der Grösse der Torsionsintervalle (deren mittlere Werthe am Fusse der Columnen α jedesmal angegeben sind) auf die Aenderungen der magnetischen Momente und auf die Torsionsströme anschaulich vor Augen zu führen, habe ich für einen Theil der in der Tabelle gegebenen Werthe Curven gezeichnet, Fig. 4, Taf. V, und zwar sind die Ablesungen α als Abscissen, die in den Columnen cM gegebenen Zahlen als Ordinaten für die Curven der magnetischen Momente — ich will sie kurz die M -Curven nennen —, die Zahlen der Columnen $\Delta G / \Delta \alpha$ als Ordinaten für die Curven der Torsionsströme — G -Curven — aufgetragen, in ähnlicher Weise, wie ich bereits bei Besprechung der Curven Fig. 3 (p. 221/2) auseinandersetzte. Vor den zu diesen Tabellen und Figuren benutzten Beobachtungen habe ich stets eine grössere Zahl von Hin- und Herdrillungen in gleichbleibendem Torsionsintervalle ausgeführt, um möglichst gleichartig verlaufende M - und G -Curven zu erhalten. Als Ausgangspunkt der Curven wählte ich die grösste Torsion nach einer Seite, sodass die Curven 2 vollständige Curven-

äste, den einen ausgezogenen für Detorsion und darauf folgende Torsion in einer und derselben Richtung, den andern punktirten für die Detorsion und darauf folgende Torsion in der entgegengesetzten Richtung, besitzen. Für mittlere und grosse Torsionsintervalle habe ich die Curven direct nebeneinander gezeichnet, für die Belastungen $P = 0$ g und $P = 2400$ g.

Für die mittleren Torsionsintervalle liegen die Minima der beiden Aeste der M -Curven nahezu an denselben Stellen, an denen ich sie bei sehr kleinen Torsionsintervallen gefunden hatte, also nahe der Torsion Null, wie zu erwarten stand, weil in beiden Fällen die Elasticitätsgrenzen nicht überschritten waren. Wenn man aber das Torsionsintervall so lange vergrössert, bis die Elasticitätsgrenzen nach beiden Seiten überschritten sind, beispielsweise auf 157° , der dritten Beobachtungsreihe entsprechend, so haben die Minima der beiden Curvenäste die Plätze gewechselt (Fig. 4). Da der Uebergang ein allmählicher sein muss, so wird zwischen den beiden Torsionsintervallen, in welchen ich Messungen ausführte, ein solches Intervall liegen, für welches die Minima der beiden Curvenäste eben zusammenfallen. Gleicherweise, wie diese Minima, liegen überhaupt die ganzen Curvenäste bei verschiedenen grossen Torsionsintervallen verschieden; sie scheinen im gleichen Sinne wie die erwähnten Minima gegen einander verschoben. Bei den kleineren Torsionsintervallen bleiben die magnetischen Momente gewissermaassen hinter der Torsion zurück. Wenn man beispielsweise um einen bestimmten Winkel $\Delta\alpha$ tordirt, so ändert sich das magnetische Moment von M_1 auf M_2 ; umgekehrt muss man (einige specielle Fälle, nämlich die Grenzen der Torsionsintervalle und die Schnittpunkte der beiden Curvenäste, ausgenommen), um einen anderen Winkel $\Delta'\alpha > \Delta\alpha$ zurücktordiren, um wieder zu dem Ausgangswerthe M_1 zu gelangen. Für diese Nachwirkungserscheinung, welche nach Hrn. Warburg¹⁾ der Coërcitivkraft zuzuschreiben ist, hat später Hr. Ewing²⁾ den Namen „Hysteresis“ erfunden, den wir hier

1) Warburg, Wied. Ann. 13. p. 141. 1881. Vgl. auch Fromme, Wied. Ann. 4. p. 102. 1878.

2) Ewing, Proc. Roy. Soc. Lond. 36. p. 123. 1883.

gleichfalls anwenden wollen. Es zeigt also die *M*-Curve für das Torsionsintervall 80° eine beträchtliche Hysteresis, während diejenige für das grosse Torsionsintervall 157° das Gegentheil, eine negative Hysteresis, ein Voreilen erkennen lässt. Man könnte daran denken, dass die Lage der Minima nur abhängig sei von der augenblicklichen Lage des Nullpunktes der Torsion, und dass mit der Torsion über die Elasticitätsgrenze hinaus, bei welcher der Draht bleibend tordirt wird, auch jene Minima mit dem Torsionsnullpunkte sich verschieben. In der That zeigen die beiden entsprechenden *G*-Curven für $P = 0$ g eine ähnliche Verschiedenheit der Hysteresis, wenn man auch nicht von vollkommener Analogie sprechen kann. Geht man aber zu den Curven für $P = 2400$ g über, so findet man bei allen eine Hysteresis in gleichem Sinne, freilich in sehr ungleichem Betrage. Es wird also wohl die Verschiedenheit der Beträge der Hysteresis zum mindesten noch einer anderen Ursache zuzuschreiben sein, wenngleich ein Einfluss der Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze auf den Betrag der Hysteresis gewiss nicht geläugnet werden kann.

Man sieht, dass die *M*-Curven für die grossen Torsionsintervalle von ca. 170° im allgemeinen grössere magnetische Momente aufweisen, als diejenigen der mittleren Intervalle von ca. 80° . Bemerkenswerth ist vor allen Dingen, dass die für die kleinen Intervalle gefundenen Curven nicht etwa Theile sind, welche sich in den grossen Torsionsintervallen angehörenden Curven genau wiederholen, welche also gewissermaassen aus diesen herausgeschnitten sind. Vielmehr scheinen die grösseren Curven in der Richtung der Abscissenaxe, d. h. in der Richtung der Torsionswinkel, auseinander gezogen.

Ich habe mit dem zu diesen Versuchen verwendeten Nickeldrahte auch Beobachtungen bei 4000 g Belastung ausgeführt. Vorher untersuchte ich aber den Draht mit einer sehr kleinen Bussole und fand, dass der Abnahme des am Magnetometer beobachteten magnetischen Momentes entsprechend auch die Intensität beider Drahtpole wirklich abgenommen hatte, dass aber die sehr schwachen Folgepunkte, welche ich schon von Anfang an bei diesem Drahte wahr-

nahm, deren Einfluss ich aber vernachlässigen zu können glaubte, nun sehr stark sich ausgebildet hatten, bei den bis dahin mit diesem Drahte vorgenommenen Dehnungen und Torsionen. Vielleicht hängt es mit diesen Folgepunkten zusammen, dass für $P = 4000$ g beim Hin- und Hertordiren in kleinen Torsionsintervallen verschiedene Extreme, nämlich abwechselnd in einem Falle ein Minimum, im anderen aber ein Maximum, sich ergaben, wie aus der 1. Beobachtungsreihe für 4000 g (Tab. V) zu ersehen ist. Ging ich zu dem mittleren Torsionsintervalle 110° über, so erhielt ich wieder den für $P = 2400$ g erhaltenen analoge Curven. Für grosse Torsionsintervalle konnte ich mit diesem belasteten Drahte keine Beobachtungsreihe mehr ableiten, weil ich zuvor, nach den oben beschriebenen Beobachtungen, den Draht infolge von Torsionen um mehrmals 360° zu stark bleibend verdreht hatte. Nach so starken Torsionen zeigte der Draht nach einer Seite tordirt ein viel stärkeres Maximum, als bei einer gleich starken Torsion nach der anderen Seite des nunmehrigen Torsionsnullpunktes. Aus diesem Grunde war es nicht mehr möglich, mit diesem Drahte Versuche auszuführen, welche mit den bisherigen vergleichbare Resultate gegeben hätten.

Ausser den namhaft gemachten könnte man wohl noch andere Eigenthümlichkeiten aus der Tab. V und aus den zugehörigen Curven ersehen. Ich will aber auf solche Unregelmässigkeiten kein grösseres Gewicht legen, weil die hier besprochenen Versuche nur als vorläufige aufzufassen sind; denn es sind mit einem und demselben Drahte viele verschiedene Beobachtungen ausgeführt worden, während man, um einfache und reine Verhältnisse vor sich zu haben, zu jedem Versuche einen neu ausgeglühten Draht zu verwenden und jedesmal die Nulllage des Magnetometers nach völliger Entfernung der magnetischen Beobachtungsdrähte zu kontrolliren, womöglich auch an einem zweiten entfernten Magnetometer die verschiedenen erdmagnetischen Variationen zu verfolgen hätte. Und ähnliche Unsicherheiten, die sich unmöglich vollkommen eliminiren lassen, bestehen auch für die Galvanometerablesungen.

In der Tab. VI habe ich Angaben über entsprechende

Versuche mit einem Eisendrahte zusammengestellt, für die Belastungen $P = 0,2400, 4000, 6100$ g, und einen Theil dieser Zahlen zu den in der Fig. 5, Taf. V, gezeichneten Curven in

Tabelle VI.
Eisendraht Nr. 5.

(3./4. Dec. 1889.) $P = 0$ g.

α	cM		α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$
144	331,1	Ma.	153	315	126	155	314	186
162	331,4		168	318	117	172	313	90
168	330,5		181	310	77	197	294	43
145	331,2	Ma.	194	301	6	220	278	21
144	330,5		180	303	21	240	265	8
162	330,7		164	308	63	250	261	-2
168	328,2	Ma.	151	316	119	238	261	-3
145	328,9		139	317	117	215	265	0
144	328,5		124	308	62	187	277	22
163	328,6	Ma.	110	297	5	162	296	130
165	328,2		124	299	15	141	305	135
144	329,0		199	305	58	116	288	54
141	328,5	Ma.	154	315	131	86	268	18
23°			167	317	121	70	259	-2
			183	308	71	99	263	9
			196	298		135	284	79
			85°			166	304	88
						193	289	45
						224	269	13
						248	257	
						179°		

(5. Dec. 1889.) $P = 2400$ g.

α	cM		α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$
162	346,8	Ma.	149	342	90	152	338	133
140	347,4		166	346	94	179	334	66
137	346,7		180	337	74	213	302	17
157	347,1	Ma.	196	321	7	249	272	-3
162	346,7		181	324	22	218	277	8
144	347,2		165	333	60	172	311	95
137	346,8	Ma.	150	344	105	189	337	93
161	347,2		136	346	91	105	310	28
162	346,9		116	330	52	70	278	1
143	347,8	Ma.	106	321	4	63	275	-2
137	347,2		119	324	16	96	282	16
158	347,8		136	332	59	141	319	107
162	347,4	Ma.	154	345	102	165	338	90
25°			167	347	101	207	304	25
			187	332	55	237	280	7
			197	323		252	270	
			90°			187°		

Tabelle VI. (Fortsetzung.) Eisendraht Nr. 5.
(5./6. Dec. 1889.) $P = 4000\text{ g.}$

α	cM		α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$
168	343,7		147	342	76	164	343	100
142	345,2	Ma.	164	347	89	192	325	38
132	343,3		182	338	61	226	292	13
160	345,2	Ma.	199	322	4	245	279	-2
168	343,9		183	325	27	215	285	9
140	345,4	Ma.	161	337	72	174	315	68
132	343,3		145	348	88	147	342	100
160	345,2	Ma.	131	346	74	131	339	76
168	344,2		110	328	36	102	314	26
143	345,8	Ma.	102	321	8	67	282	-2
132	343,6		116	324	14	99	290	20
161	345,2	Ma.	135	332	49	141	326	83
168	344,1		152	345	89	164	343	100
36°			167	348	88	184	333	51
			187	333	42	221	296	14
			195	327		242	280	
			95°			176°		

(6. Dec. 1889.) $P = 6100\text{ g.}$

α	cM		α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G/\Delta \alpha$
139	345,9		163	347	89	157	343	113
161	346,5	Ma.	178	341	63	184	336	44
165	346,3		187	333	53	229	293	6
146	347,0	Ma.	194	326	3	240	288	-2
140	346,1		181	329	17	209	296	13
159	346,2	Ma.	164	336	49	169	328	68
165	345,3		150	344	83	148	348	109
142	345,8	Ma.	138	347	84	137	351	69
140	345,4		121	334	56	93	312	18
161	345,9	Ma.	107	321	3	63	284	-2
165	345,4		122	326	24	94	290	15
143	345,9	Ma.	139	334	53	138	325	97
140	344,7		155	345	93	174	342	56
25°			169	347	75	221	298	14
			186	336	50	240	283	
			196	327		177°		
			88°					

früher beschriebener Weise verwendet. Diese Curven zeigen bei allen Belastungen eine fast gleich bleibende, d. h. von der Belastung wenig abhängige Hysteresis. Aus der Figur ist ferner ersichtlich, dass die M -Curven für Eisen nach der umgekehrten Seite gewölbt sind, als für Nickel, und dass wenigstens mit den geringen Belastungen die magnetischen

Momente zunehmen und damit die ganzen *M*-Curven erhöht werden müssen, sowohl für die mittleren, als für die grossen Torsionsintervalle. Abgesehen von den Versuchen bei 6100 g Belastung liegen die den grossen Torsionsintervallen entsprechenden *M*-Curven stets tiefer, sie entsprechen geringeren magnetischen Momenten, als die bei gleicher Belastung mit mittleren oder kleinen Torsionsintervallen gefundenen Curven. Im übrigen sind die grossen und die kleinen Curven einander sehr ähnlich, sodass die grossen fast als einfache Vergrösserungen der kleinen angesehen werden könnten.

Man sieht, dass in vielen Beziehungen die *M*-Curven für Eisen genau ein entgegengesetztes Verhalten zeigen, als für Nickel. Auch die *G*-Curven sind nach der anderen Seite in das Coordinatensystem eingetragen, weil die Torsionsströme in Eisen denjenigen in Nickel entgegengesetzt sind. Besonders bemerkenswerth sind für Eisen bei sehr grossen Torsionen die am Anfange des Intervalles, d. h. jedesmal bei Beginn einer Rücktorsion auftretenden Torsionsströme, welche in der Tabelle durch ein vorgesetztes Minuszeichen charakterisirt sind, weil sie der von uns oben angegebenen Richtung (p. 219) entgegengesetzt verlaufen, und welche wegen ihrer geringen Intensität besser dort, als in der Figur, erkannt werden; diese Umkehr der Stromrichtungen ist übrigens schon von Hrn. Ewing¹⁾ gefunden worden. Verschiedenheiten in den absoluten Beträgen der Torsionsströme des Eisens für verschiedene Torsionsintervalle oder für verschiedene Belastungen erkennt man am besten aus der Figur; ich will hier auf dieselben nicht weiter zu sprechen kommen.

Einen Stahldraht habe ich gleichfalls untersucht; ich fand für denselben Aenderungen wie für die Eisendrähte, jedoch verhältnissmässig geringer als für diese (s. Tab. VII p. 238).

Infolge der Drillungen schien das magnetische Moment des Stahldrahtes etwas zuzunehmen. — Die Torsionsströme waren gleicherweise äusserst gering, kaum bemerkbar; doch glaube ich, erkannt zu haben, dass dieselben für Stahl in gleichem Sinne verlaufen, wie für Eisen. Torsionen mit belastetem Stahldrahte ergaben, so weit ich bemerken konnte, die gleichen Resultate, wie solche mit unbelastetem Drahte.

1) Ewing, Proc. Roy. Soc. Lond. 36. p. 128. 1883.

Tabelle VII.

Stahldraht Nr. 6. (9. Dec. 1889.)

α	cM	α	cM	α	cM
255	82,8	195	85,4	255	86,4
125	84,6	255	84,8	126	87,8
55	83,3	.	.	55	86,4
195	84,7	.	.	197	87,9
255	83,4	.	.	255	86,6
130	84,9	55	86,2	132	87,9
55	83,4	193	87,5	55	86,6

Aus den bisher mitgetheilten Beobachtungen erkennt man, dass noch sehr viele Erscheinungen einer näheren Untersuchung unterzogen werden könnten. Vorläufig musste ich mich darauf beschränken, einen Theil dieser Arbeit in Angriff zu nehmen. Ich untersuchte nämlich in einlässlicher Weise den Einfluss vereinter Torsion und Dehnung auf magnetisirte Nickel- und Eisendrahte in verschiedenen Magnetfeldern, sofern man solche Deformationen ohne Ueberschreitung der Elasticitätsgrenzen vornimmt. Bevor ich aber auf diese mit möglichster Sorgfalt ausgeführten Beobachtungen zu sprechen komme, stelle ich, zur vorläufigen Orientirung, noch eine kleine Uebersichtstabelle VIII zusammen, mit Zahlenangaben nur für je einen betreffenden Curvenast, also ohne die Zahlen für die Rücktorsion und entgegengesetzt gerichtete Torsion. (Siehe Tab. VIII p. 239.)

Diese Tabelle, welche sich auf viel grössere Belastungen, als die bisher von mir gegebenen Tabellen erstreckt, lässt die Grössenverhältnisse der magnetischen Momente und der Torsionsströme für Nickel und für Eisen miteinander vergleichen. Aus derselben erkennt man für den Nickeldraht eine beträchtliche Abnahme der magnetischen Momente und der Torsionsströme mit zunehmender Belastung. Für den Eisendraht nehmen die magnetischen Momente mit zunehmender Belastung zuerst zu, dann bei grösseren Belastungen wieder ab, während die Torsionsströme — wenigstens ihre Integralströme — mit zunehmender Belastung stets abnehmen.

Tabelle VIII.

1. Nickeldraht Nr. 1. (6. Nov. 1889.)

P = 0 g.			P = 2400 g.			P = 8100 g.			P = 13400 g. ¹⁾		
α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$
104,2	136		112,4	96		115,4	27		118,5	8	
88,8	126	29	95,1	84	16	94,9	18	17	90,6	4	9
70,7	86	91	79,0	55	58	74,4	9	27	72,2	2	9
57,2	64	185	66,5	34	86	61,5	8	28	54,8	4	12
39,7	92	114	51,0	29	75	45,7	10	26	31,4	9	19
27,7	131	116	42,5	46	137	28,2	20	42	10,1	16	19
			25,4	70	54	12,4	34	40			
			14,0	93	62						

2. Eisendraht Nr. 2. (18./19. Nov. 1889.)

P = 0 g.			P = 2400 g.			P = 8100 g.			P = 13400 g. ¹⁾		
α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	cM	$\Delta G / \Delta \alpha$
85,1	299		78,0	309		77,9	287		76,6	256	
100,9	304	1	101,9	317	3	102,0	294	3	107,2	268	8
114,1	310	4	119,8	332	11	125,9	310	17	129,6	275	20
128,4	327	25	142,1	364	70	144,4	318	37	148,4	274	24
146,6	348	118	162,8	358	96	167,7	310	45	170,1	266	26
163,2	331	117	181,6	328	54	188,2	292	32	197,7	251	18
184,4	304	59	197,2	309	26	198,3	284	20			
193,0	297	17									

Definitive Versuche.

Einfluss der Feldstärke.

Genaue, mit allen früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausgeführte Versuche habe ich in der nun folgenden Tab. IX zusammengestellt. Für diese Versuche wurden insbesondere jedesmal neue, sorgfältig ausgeglühte Drähte verwendet, die ich nach dem Ausglühen zuerst langsam wachsenden Hin- und Herdrillungen nach beiden Seiten unterwarf, bevor ich Beobachtungsreihen mit denselben begann.

1) Bei der Belastung $P = 13400$ g und gleichzeitiger Torsion dehnten sich die Drähte stark aus, bis die untere Klemme, in welcher dieselben festgeklemmt waren, auf dem Torsionskreise auflag, sodass ein Theil der dehnenden Gewichte dadurch aufgehoben wurde. Die Zahlen für diese Belastung können also nur als angenähert richtig betrachtet werden; vermuthlich sind die richtigen Zahlen noch etwas kleiner.

Auch hielt ich mich für diese definitiven Versuche stets innerhalb des Bereiches der Elasticitätsgrenzen. Die magnetisirenden Ströme liess ich allmählich ansteigen, bis zu dem gewünschten Betrage, und nach Beendigung einer Beobachtungsreihe wieder allmählich bis zu Null abnehmen. In der Tab. IX sind Drahtnummer und Beobachtungsdatum wie bisher angegeben, ferner die Belastungen P und die Feldstärken H , für welche die Beobachtungen gelten, in absolutem Maasse. Endlich bedeuten die Zahlen der Columnen α die am Torsionskreise abgelesenen Einstellungen, M die magnetischen Momente in absolutem Maasse, $\Delta G/\Delta \alpha$ die Torsionsströme. (Vgl. p. 220).

Tabelle IX.

1) Nickeldraht Nr. 17. (16. Jan. 1890.)

 $P = 0 \text{ g}; H = 44,1.$

α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$
103,0		76	7,4		82
81,8		174	25,7		151
65,1		308	41,0		267
48,4		186	54,5		230
31,7		73	76,7		90
19,4		50	94,4		52
7,4			103,0		

2) Nickeldraht Nr. 12. (3. Jan. 1890.)

 $P = 0 \text{ g}; H = 16,5.$ $P = 2400 \text{ g}; H = 19,7.$ $P = 4000 \text{ g}; H = 18,5.$

α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$
1,0	435	58	2,4	399	47	4,2	357	40
19,0	441	126	18,9	393	113	21,6	341	110
37,1	451	273	37,9	389	312	38,2	318	326
50,9	458	229	51,4	388	260	51,1	304	318
69,4	446	75	71,4	388	62	70,7	326	54
86,7	438	36	88,3	391	37	99,5	355	61
97,8	434	58	98,2	392	45	66,3	318	299
78,2	440	153	80,8	387	104	49,0	301	323
60,2	449	306	65,1	381	315	30,8	323	57
44,1	452	175	48,8	382	257	1,8	353	
27,2	440	65	29,8	383	73			
13,7	434	86	15,4	387	33			
2,7	432		1,2	390				

Tabelle IX. (Fortsetzung.)

3) Nickeldraht Nr. 15. (6. Jan. 1890.)

$P = 0 \text{ g}; H = 8,5.$			$P = 2400 \text{ g}; H = 8,3.$			$P = 4000 \text{ g}; H = 8,3.$		
α	M	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	M	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	M	$\Delta G / \Delta \alpha$
2,6	409	51	5,2	374	42	2,5	351	39
20,2	406	137	22,9	356	136	24,2	315	133
37,8	400	349	41,2	315	383	38,2	262	325
49,4	394	386	49,6	285	498	50,2	202	545
69,7	401	128	68,3	327	147	65,0	245	205
85,3	408	59	85,5	363	48	84,6	323	51
97,8	410	59	98,5	376	43	99,2	348	37
79,6	406	160	80,1	357	139	80,4	316	134
63,2	399	418	63,0	318	448	64,1	256	387
47,6	391	339	49,1	279	475	48,8	192	498
32,2	399	130	35,5	324	161	34,2	266	175
18,1	405	54	20,5	358	51	18,8	322	48
3,6	408		1,8	377		3,7	348	

4) Nickeldraht Nr. 19. (20. Jan. 1890.)

$P = 0 \text{ g}; H = 0,464.$			$P = 2400 \text{ g}; H = 0,464.$			$P = 4000 \text{ g}; H = 0,464.$		
α	M	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	M	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	M	$\Delta G / \Delta \alpha$
8,7	319	44	9,2	194	27	9,2	113	16
27,7	302	145	28,2	174	112	27,4	98	75
46,3	249	309	46,3	118	182	46,4	61	93
58,2	204	308	57,6	81	149	64,4	35	92
69,3	205	195	76,7	80	184	80,9	48	127
89,2	282	71	94,2	150	107	98,7	96	94
106,1	320	43	107,0	192	25	107,0	116	19
87,5	319	122	89,5	176	94	89,3	102	75
71,2	262	292	70,6	126	177	72,0	68	110
56,2	204	298	54,2	74	141	56,5	40	76
41,8	215	178	38,6	81	177	40,9	38	107
25,4	280	76	22,8	143	129	26,3	66	113
8,7	320		9,2	197		9,2	114	

5) Eisendraht Nr. 10. (31. Dec. 1889.)

$P = 0 \text{ g}; H = 20,1.$			$P = 2400 \text{ g}; H = 19,9.$			$P = 4000 \text{ g}; H = 19,5.$		
α	M	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	M	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	M	$\Delta G / \Delta \alpha$
3,2	970	18	4,0	973	20	4,2	971	22
19,0	73	41	21,3	76	32	20,8	73	35
36,7	77	58	34,4	78	47	38,6	75	46
53,5	79	64	49,0	80	57	52,6	76	54
71,4	78	62	66,2	80	60	71,1	74	57
87,2	73	52	83,2	76	51	85,7	70	48
97,1	69	23	96,6	72	19	96,7	67	19
78,6	72	40	78,7	74	34	79,5	69	34
63,2	75	53	63,3	77	48	65,7	71	45
47,7	78	66	48,7	79	60	50,7	73	61
31,7	77	65	32,1	80	61	33,9	73	59
16,0	74	56	17,1	77	56	15,7	70	52
-1,1	68		3,3	72		3,7	65	

Tabelle IX. (Fortsetzung.)

6) Eisendraht Nr. 11. (2. Jan. 1890.)

$P=0\text{ g}; H=8,4.$			$P=2400\text{ g}; H=8,5.$			$P=4000\text{ g}; H=8,5.$		
α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$
4,2	890	19	2,8	902	18	2,4	907	21
19,7	894	48	18,3	06	42	19,7	12	39
37,5	901	96	37,2	12	76	37,0	18	69
53,2	909	145	51,5	17	113	50,7	22	100
70,2	911	124	69,9	19	104	71,0	24	92
87,2	902	89	87,1	13	81	88,8	18	70
98,2	894	21	98,4	06	20	98,4	12	19
80,8	898	49	80,9	10	44	80,7	16	42
65,0	904	99	65,5	15	81	64,7	20	73
49,2	911	138	49,7	19	112	49,0	24	95
32,7	911	126	31,8	19	101	32,1	24	92
15,7	901	84	14,7	11	(80) ¹⁾	14,9	18	72
2,8	891		2,9	03		3,3	10	

7. Eisendraht Nr. 5. (3.—6. Dec. 1889.)

$P=0\text{ g}; H=0,464.$			$P=2400\text{ g}; H=0,464.$			$P=4000\text{ g}; H=0,464.$		
α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$	α	M	$\Delta G/\Delta \alpha$
9,8	449	5	5,7	486	4	1,8	485	3
23,7	52	15	19,4	490	17	15,9	490	14
39,5	61	59	36,2	501	58	35,2	502	49
54,2	75	129	54,4	522	100	52,1	522	86
67,5	78	120	66,7	524	100	66,6	527	88
82,6	65	70	87,0	501	57	86,8	503	44
95,7	50	7	96,7	488	4	95,4	494	4
80,7	53	18	84,3	491	20	81,5	499	20
67,0	60	58	65,9	504	61	62,3	513	62
53,1	74	116	49,1	523	101	45,8	528	86
41,8	78	123	35,3	525	91	31,7	525	80
23,4	67	69	15,9	501	44	17,3	509	44
10,0	48		6,3	489		5,1	492	

Die horizontal nebeneinander stehenden Beobachtungsreihen sind mit Hülfe der nämlichen Drähte, ohne weiteres Ausglühen zwischen den einzelnen Reihen, ausgeführt worden. Ich stellte also mit einem neu ausgeglühten Drahte zuerst die Curve ohne Anwendung jeder äusseren Belastung fest, sodann diejenige für 2400 g und endlich diejenige für 4000 g, indem ich annahm, die innerhalb der Elasticitätsgrenzen bleibenden Torsionen der ersten Beobachtungsreihen haben

1) Aus anderen ähnlichen Beobachtungsreihen interpolirter Werth.

die späteren Versuche jedenfalls nur unwesentlich zu stören vermocht.

Zur übersichtlicheren Beurtheilung der Resultate habe ich dieselben graphisch in Coordinatennetze eingetragen, die Torsionswinkel als Abscissen, die magnetischen Momente M resp. die Galvanometeraussschläge $\Delta G / \Delta \alpha$ als Ordinaten. In Fig. 6 (Taf. IV) stellen die übereinander befindlichen Curven die Aenderungen der magnetischen Momente der Nickeldrähte mit der Torsion für verschiedene Feldstärken dar, und zwar in der ersten, zweiten und dritten Verticalanordnung für die Belastungen 0, 2400 und 4000 g. Bei den Versuchen sah ich zu meinem Erstaunen, dass bei grossen Feldstärken — wenn 3 Bunsenelemente in den Stromkreis der Magnetisirungsspule eingeschaltet waren — die Curve für die Torsion Null ein Maximum zeigte, statt wie sonst ein Minimum (Fig. 6, erste Verticalanordnung, $H = 16,5$). Ich untersuchte infolge dessen mehrere andere Nickeldrähte, die ich zuvor in derselben Weise ausgeglüht hatte, stets mit demselben Ergebnisse. Auch eine ganz andere Nickellieferung, von Basse und Selve in Altena bezogen, ergab dieselbe Umkehrung der Curven. Ich habe dann Drähte ummagnetisirt, der Wirkung des Erdmagnetismus entgegengesetzt, indem ich das Feld zuerst schwächte, bis auf Null, bis also die Wirkung des Erdmagnetismus eben aufgehoben war, dann dasselbe successive in entgegengesetzter Richtung anwachsen liess. Die Curven wurden dabei flach und flacher, je mehr die Feldstärke von derjenigen des Erdmagnetismus an dem Werthe Null sich näherte, sie waren beinahe geradlinig, wenn sie dem magnetischen Momente Null entsprachen, und von da an krümmten sie sich nach der andern Seite, sodass ich einfach die Spiegelbilder der früheren Curven erhielt. Wenn ich wiederum 3 Bunsenelemente in den Stromkreis der Magnetisirungsspule einschaltete, ohne Zuschalten weiterer Widerstände, so erhielt ich die entsprechende Umkehrung der Curven, wie bei gleicher Stromstärke in der früheren Magnetisierungsrichtung. Ich habe einige der erhaltenen Curven für die Ummagnetisirung ebenfalls in das Coordinatennetz der Fig. 6 eingetragen (unterhalb der Abscissenaxe). Die Stelle, an welcher die gegen die Abscissen-

axe convexen Curven in die nach dieser Richtung concaven übergehen, entspricht, so weit es unter diesen Versuchsbedingungen erwartet werden kann, den gleichen magnetischen Momenten für die Magnetisierungen nach der einen oder andern Richtung. In Anbetracht meiner vollständig normalen Längsmagnetisierung ist damit wohl mit Sicherheit nachgewiesen, dass der Einfluss der Torsion auf die Längsmagnetisierung eines Nickeldrahtes von einer gewissen Feldstärke oder von einem gewissen Werthe seiner Magnetisierung an ein entgegengesetzter wird, sodass unterhalb jener Feldstärke oder Magnetisierung die magnetischen Momente mit zunehmender Torsion zunehmen, dagegen oberhalb jener Grenze mit dieser abnehmen. Für die verwendeten unbelasteten Nickeldrähte war bei meiner Versuchsanordnung jener kritische Grenzwert schon bei einer Feldstärke von 16 C.-G.-S.-Einheiten überschritten.

Später ging ich mit den Feldstärken viel weiter, bis zu 44 Einheiten, wobei ich 10 grosse Bunsenelemente in den Stromkreis einschaltete, fand aber oberhalb jenes Grenzwertes stets dieselben nach oben sich wölbenden Curven, von denen ich eine (für $H = 37,8$) in die Figur eingetragen habe. Zu stärkeren Feldern konnte ich nicht übergehen, weil bei denselben die Spulendrähte sich stark erwärmten. Die gezeichnete Curve schliesst die Reihe der sicheren Ermittlungen ab.

Da die Curven in der Nähe der Abscissenaxe flach verlaufen, mit der Vergrösserung der Feldstärke immer stärker sich wölben und, wie ich zeigte, bei einem kritischen Grenzwerte wieder flacher werden, so muss sich innerhalb dieser Grenzen ein Maximum des Einflusses der Torsion auf das magnetische Moment ergeben. Ich suchte dieses Maximum auf und fand dasselbe für meine Versuchsverhältnisse bei unbelastetem Drahte der Feldstärke des Erdmagnetismus so nahe, dass mir eine Abweichung von diesem Werthe nicht nachzuweisen möglich war. Als Verhältniss des für die grösste Torsion (um 49°) gefundenen Werthes des magnetischen Momentes (M_1) zu dem nahe der Torsion Null liegenden Minimum desselben (M_0) erhielt ich den Betrag $M_1 / M_0 = 320/200$; die Differenz $M_1 - M_0 = 320 - 200$ ist für diese

Curve grösser als für jede andere mit unbelastetem Drahte gefundene. Ob die Lage derselben und jener kritische Werth für die Umkehrung der Curven aus der nach unten gewölbten in die nach oben gewölbte Form nur allein von der angewandten Feldstärke oder auch von der Dicke der verwendeten Drähte abhängig ist, ob vielleicht auch die Grösse der Torsionsintervalle mit in Betracht kommt, lässt sich aus meinen Versuchen nicht entscheiden, weil alle von mir verwendeten Drähte eines Materials auch gleiche Dimensionen hatten und in demselben Torsionsintervalle benutzt wurden.

Die für Belastung mit 2400 g und mit 4000 g gezeichneten Curven sind im Grossen und Ganzen den eben besprochenen Curven ähnlich. Da durch Belastung die magnetischen Momente von Nickeldrähten verringert werden, wie schon Sir W. Thomson¹⁾ gefunden hat (vgl. auch p. 218 u. 229 ff), so liegen die gleicher Feldstärke entsprechenden Curven stets tiefer, je grösser die Belastung ist; doch wird dieser Lagenunterschied geringer mit Zunahme der Feldstärke. Es ist dies in Uebereinstimmung mit Villari's Beobachtung an Eisen, wonach bei einem gewissen kritischen Punkte Zugkräfte das magnetische Moment des Eisendrahtes nicht ändern, während über oder unter diesem Punkte ein entgegengesetzter Einfluss des Zuges auf die magnetischen Momente besteht. Dass ein solcher kritischer Punkt auch für Nickel existire, konnte freilich noch nicht nachgewiesen werden. Auch bei den belasteten Drähten habe ich die oben besprochene Umkehrung der nach unten gewölbten in die nach oben gewölbten Curven beobachtet, jedoch erst bei grösseren Feldstärken, als bei den Versuchen ohne Belastung. Fraglich bleibt es, ob diese Umkehrung stets bei demselben Betrage der magnetischen Momente stattfindet, für alle Belastungen, oder ob sogar die jener Umkehrung entsprechenden magnetischen Momente für belastete Drähte noch grösser sind, als für unbelastete Drähte (vgl. die Curven für Nickel bei $P = 4000$ g, $H = 39,4$ resp. 35,8).

Eine Eigenthümlichkeit muss ich noch besonders hervorheben. Um die Curve zu finden, welche die nach oben

1) W. Thomson, Phil. Trans. 170. p. 74 ff. 1879.

gewölbten von den nach unten gewölbten trennt und welche ich mir nach der graphischen Darstellung der erhaltenen Curven als gerade Linie vorstellte, änderte ich die Feldstärke möglichst allmählich. An der Uebergangsstelle fand ich aber eine mehrfach gekrümmte Curve, welche zwei Minima und ein dazwischen liegendes Maximum aufwies. Ich schrieb anfänglich diese merkwürdige Form einer Zufälligkeit, irgend einer äusseren Einwirkung zu. Als ich aber in mehreren Versuchen beim Uebergange von den Curven der einen Art in diejenigen der andern Art immer wieder diese nämliche mehrfach gekrümmte Curve erhielt, musste ich annehmen, dass sie thatsächlich den Uebergang beider Curvensysteme vermittele. Bei der Belastung 2400 g habe ich eine der hier erwähnten Curven in die Curvenschaar eingetragen.

Die der Maximaländerung der magnetischen Momente durch die Torsion für die beiden Belastungen von 2400 g und 4000 g entsprechenden Curven liegen nicht ebenfalls bei der Feldstärke des Erdmagnetismus, sondern höher. Ich habe dieselben in Grenzen einzuschliessen versucht, so weit ich es vermochte, und in die Figur diejenigen Werthe eingetragen, welche aus meinen Beobachtungen als grösste sich ergeben haben. Diese Curven für $P = 2400$ und 4000 g fand ich bei den Feldstärken $H = 1,5$ und $H = 2,6$ resp., und es war das Verhältniss der beiden Extremwerthe der Curven (in der oben p. 244 angegebenen Bedeutung)

$$M_1 / M_0 = 280/90 \text{ für die Belastung } P = 2400 \text{ g,}$$

$$M_1 / M_0 = 270/66 \text{ für die Belastung } P = 4000 \text{ g,}$$

je einem Torsionswinkel von 48° entsprechend. Von diesen Curven bestimmte ich nur 4 Punkte, nämlich alle Extremwerthe, und ich trug dieselben hierauf in das Coordinatensystem ein. Erwähnen will ich noch, dass alle diese Curven für den Maximal- oder Minimaleinfluss der Torsion auf die Längsmagnetisirung — in der Figur sämmtlich strichpunktirt — mit Drähten gefunden worden sind, welche zuvor schon verschiedene andere Operationen, nämlich Dehnungen, Torsionen und sogar Ummagnetisirungen durchgemacht hatten. Man sieht, dass dieselben dessenungeachtet doch ziemlich in die Schaar der — in der Figur ausgezogenen — Curven,

die mit jedesmal vorher ausgeglühten Drähten gefunden worden sind, hineinpassen.

Die Hysteresis ist bei den grösseren Feldstärken ganz bedeutend geringer, als in schwachen Feldern, wie sich aus den Curven leicht ergibt, wenn der durch Pfeile angedeutete Verlauf derselben bei der Torsion von der einen zur andern Seite und wieder zurück verfolgt wird.

Die Curven für die gleichzeitig beobachteten electricen Ströme habe ich in der schon weiter oben (p. 221/2) beschriebenen Weise construirt. Fig. 7, Taf. IV. Dabei entspricht ein Centimeter der Ordinaten zwei Scalentheilen. Damit sich der Verlauf der Curven der Torsionsströme möglichst bequem mit demjenigen der magnetischen Momente vergleichen lasse, zeichnete ich einander entsprechende Curven in den Verlängerungen gleicher Ordinaten. Weil aber diese nicht so sehr voneinander verschieden sind, dass sie, ohne miteinander zu collidiren, in ein und dasselbe Coordinatennetz eingetragen werden könnten, so habe ich jede Curve höherer Feldstärke sich selbst parallel nach oben verschoben. Zu jeder Curve gehört also eine besondere Abscissenaxe, und zwar diejenige Horizontale, welche ich in der Figur durch eine Klammer mit der Curve verbunden habe. Die Werthe $\Delta G / \Delta \alpha$ habe ich von diesen Axen aus für Nickel nach unten aufgetragen.

Auch diese Curven bieten manches Interessante. Im Allgemeinen sieht man, dass dieselben mit den vorhin betrachteten Curven der magnetischen Momente einige Aehnlichkeit haben. Dieselben besitzen Extreme, welche ziemlich, jedoch nicht vollkommen, über den entsprechenden Extremwerthen der zugehörigen Curven der magnetischen Momente liegen. Im allgemeinen sind die electricen Ströme in der Nähe der Torsion Null am stärksten, für die grössten Torsionen dagegen am schwächsten. — Die Curven für die Feldstärke des Erdmagnetismus und diejenigen für starke Felder verlaufen weniger steil, als die zwischen ihnen liegenden, sodass sie also die Curven des Maximaleinflusses der Torsion auf die in den Drähten entstehenden electricen Ströme zwischen sich einschliessen. Man sieht schon bei einer Vergleichung der Figuren 6 und 7, dass diese Maxima

der *G*-Curven nicht mit den früher besprochenen Maximalwerthen der *M*-Curven zusammenfallen, wenigstens nicht für die Belastung $P=0$ g. Aber auch für die anderen von mir bei dieser Untersuchung benutzten Belastungen scheint kein Zusammenfallen dieser Maxima einzutreten. Eine Umkehr solcher Curven, d. h. eine Umkehr der Stromrichtung bei stärkeren Feldern war nicht zu beobachten. Insbesondere verfolgte ich die Ströme in Feldern, in welchen der Einfluss der Torsion auf die magnetischen Momente sich umkehrte, ohne aber im Geringsten bei den Strömen etwas Auffälliges wahrzunehmen, sodass sie gewissermaassen von jenen Vorgängen, welche das magnetische Moment betreffen, ganz unabhängig zu sein schienen.

Bei schwachen Feldern, d. h. in der Nachbarschaft der Intensität des Erdmagnetismus, nehmen mit zunehmender Belastung die Ströme in der Nähe der Torsion Null ab, bei grösseren Feldstärken ist umgekehrt eine Zunahme derselben deutlich erkennbar. Ganz besonders auffällig sind aber die Curven für die Feldstärke des Erdmagnetismus bei grösseren Belastungen. Dieselben zeigen zwei Minima und ein Maximum zwischen denselben und erinnern infolge dessen sehr an die Uebergangscurve der magnetischen Momente, welche die gegen die Abscissenaxe gewölbte von der nach der anderen Seite gewölbten Curvenschaar trennt. [Diese Eigenthümlichkeit scheint bei Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze durch starke Torsionen allmählich zu verschwinden. (Vgl. Fig. 4, Taf. V)]. Dabei zeigen die früher besprochenen Curven der magnetischen Momente für die gleiche Feldstärke durchaus keine gleichzeitigen auffälligen Veränderungen an.

Später (Mitte Februar 1890) untersuchte ich die Nachbarschaft der hier erwähnten Curven nochmals für $P=2400$ g und fand nach oben — nach grösseren Feldstärken hin — ganz allmähliche Uebergänge in die steil ansteigenden einfacheren Curven, nach unten dagegen gleichartig bleibende, jedoch flacher verlaufende Curven. Es zeigte sich also dabei nichts absonderliches mehr. Die Resultate dieser Untersuchung habe ich in der nachstehenden Tab. X angegeben und die entsprechenden *G*-Curven in der Fig. 10, Taf. IV, gezeichnet, welche diesen allmählichen Uebergang deutlich

machen sollen. Bei unbelasteten Drähten fand ich keine solche merkwürdigen Veränderungen, weder oberhalb, noch unterhalb der Feldstärke des Erdmagnetismus. Für $P=4000$ g erhielt ich dagegen einen ähnlichen, jedoch weniger charakteristisch ausgesprochenen Verlauf der Curven, wie für $P=2400$ g.

Tabelle X.

Nickeldraht Nr. 20. (11./12. Febr. 1890.) $P=2400$ g.

$H=0,16.$		$H=0,464.$		$H=0,77.$		$H=1,03.$	
α	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	$\Delta G / \Delta \alpha$	α	$\Delta G / \Delta \alpha$
20,1		15,2		12,2		14,0	
36,4	14	29,2	29	27,4	32	29,2	39
52,4	47	45,5	95	44,1	109	46,5	123
70,2	64	60,9	156	63,0	194	65,6	223
86,3	65	77,0	129	80,0	196	83,6	270
101,4	76	93,6	175	96,5	227	100,0	209
116,4	43		110		132		85
100,4	14	111,0	23	107,0	35	109,6	38
82,5	48	95,6	90	91,5	126	92,8	138
66,9	79	78,9	156	74,9	198	74,0	222
52,4	61	63,7	130	61,0	187	59,0	237
37,5	58	49,0	158	44,0	258	45,2	292
20,1	56	35,9	144	29,9	133	31,4	130
		15,2		12,2		14,0	

Die Hysteresis ist bei den Curven der Torsionsströme in Nickel (Fig. 7) für geringe Feldstärken recht beträchtlich. Bei mittleren Feldstärken verschwindet sie aber mehr und mehr, um bei grösseren Feldstärken in umgekehrtem Sinne aufzutreten, sodass sie statt einer Nachwirkung, von der sie den Namen bekommen hat, einem Voreilen entsprechen würde.

In dem gleichen Zeichnungsmaassstabe habe ich auf der folgenden Tafel die entsprechenden Curven der magnetischen Momente (Fig. 8, Taf. IV) und der Ströme auch für die bei den Versuchen ganz gleich wie die Nickeldrähte behandelten Eisendrähte aufgetragen. In schwachen Magnetfeldern sind die Aenderungen der magnetischen Momente M bei Eisen sämtlich geringer, als bei Nickel, obwohl diese M ihrem absoluten Betrage nach bei ersterem Metalle den doppelten Betrag derjenigen des letzteren annehmen. Der Eigenschaft der Eisendrähte entsprechend, bei geringen Feldstärken durch Zugkräfte die magnetischen Momente zu vermehren, bei

grossen Feldstärken dieselben zu verringern, steigen die Curven der magnetischen Momente mit zunehmender Belastung höher über die Abscissenaxe empor, so lange die Feldstärken nicht gross sind; ist dagegen die gegebene Grenze (Villari's kritischer Punkt?) überschritten, so sinken die zu gleicher Feldstärke gehörigen Curven bei Zunahme der Belastung tiefer herab, wie wenigstens aus der Figur geschlossen werden darf. Die Curven für den Maximaleinfluss der Torsion auf die magnetischen Momente habe ich ebenfalls in die Schaaren eingezeichnet; sie treten für Eisen bei allen Belastungen erst mit Feldstärken auf, welche grösser sind, als diejenige des Erdmagnetismus, nämlich bei den Feldstärken

$$H = 2,4; \quad 1,0; \quad 1,0 \quad \text{für die Belastungen}$$

$$P = 0; \quad 2400; \quad 4000 \text{ g.}$$

Die Curven für die electrischen Ströme, welche bei Torsion im Eisen entstehen (Fig. 9, Taf. IV), sind in umgekehrter Richtung von ihren Axen aus aufgetragen, als diejenigen für Nickel, weil die Stromrichtungen in beiden Metallen entgegengesetzte sind. Dieselben sind den Curven in Nickel, abgesehen von ihrer Lage gegen die Abscissenaxe, mehr oder weniger ähnlich, zeigen aber keine besonderen Eigenthümlichkeiten, verlaufen flacher und weisen, wie übrigens im allgemeinen auch die Curven der magnetischen Momente der Eisendrähte, wenigstens für grössere Feldstärken durchgehends eine grössere Hysteresis auf.

Zum Abschlusse meiner Untersuchungen (Mitte Februar 1890) habe ich meinen Torsionsapparat und die Ausglühvorrichtung horizontal in ostwestlicher Lage befestigt, also in dieser Richtung Drähte ausgeglüht und tordirt. Es gelang mir zwar nicht, Drähte herzustellen, welche absolut keine Längsmagnetisirung zeigten, denn bei der geringsten Neigung gegen die Normalebene der Inclinationsrichtung erhält man eine Componente in der Längsrichtung des Drahtes und dementsprechend, wegen des schnellen Ansteigens der magnetischen Momente und der electrischen Ströme in schwachen Feldern, sehr bald merkliche Ausschläge. Ich brachte aber die Ausschläge des Magnetometers und des Galvanometers auf so geringe Werthe, durch möglichst geringe Abweichungen von der Normalebene der Inclinationsrichtung —

und zwar je nach dem Vorzeichen jener Abweichung auch im einen oder im anderen Sinne —, dass ich daraus mit genügender Sicherheit auf das Verschwinden der electrischen Ströme bei der Torsion eines Drahtes um seine Mittellinie schliessen zu können glaube, wenn der Draht weder Längsmagnetisirung noch Circularmagnetisirung, vielmehr höchstens eine reine Quermagnetisirung besitzt.

Am 18. Januar 1890, als ich alle hier mitgetheilten Resultate schon gefunden hatte (abgesehen von Tab. X sind die nach dem 18. Januar ausgeführten Versuche nur Wiederholungen zahlreicher früherer Versuche), erhielt ich das Januarheft des *Phil. Mag.* von 1890, in welchem Hr. Nagaoka zeigt, dass die von mir gefundene und in meiner mehrerwähnten Mittheilung über Deformationsströme zuerst angegebene Richtung der Torsionsströme in Nickel ihm schon früher bekannt gewesen sei, wenn er sie auch noch nicht veröffentlicht habe. Infolge meiner Publication lasse er denn ebenfalls seine diesbezüglichen Beobachtungen von Torsionsströmen in Eisen und Nickel in dem betreffenden Hefte erscheinen.¹⁾ Die frühere Arbeit des Hrn. Nagaoka über den Einfluss von Deformationen auf die magnetischen Momente von Drähten hatte ich nur durch ein Referat des Märzheftes 1889 der Beiblätter²⁾ kennen gelernt, welches sich auf die mir nicht zugängliche Originalarbeit im *Journ. of the College of Science Imp. Univ. Japan* bezieht, während die erst im Februarhefte des *Phil. Mag.*³⁾ vom selben Jahre erschienene Arbeit desselben Inhalts in dem Referate selbstverständlich noch nicht erwähnt werden konnte, weshalb sie mir leider entging. Erst durch die neueste Arbeit des Hrn. Nagaoka wurde ich auch auf seine frühere Originalarbeit in dem *Phil. Mag.* aufmerksam. Ferner fand ich angehängt an diese Arbeit einige Beobachtungen der Herren Bottomley und Tanakadaté⁴⁾ erwähnt, welche mir ebenfalls bis dahin unbekannt geblieben waren.

1) Nagaoka, *Phil. Mag.* (5) 29. p. 123. 1890.

2) Nagaoka, *Beibl.* 13. p. 189. 1889.

3) Nagaoka, *Phil. Mag.* (5) 27. p. 117. 1889.

4) Bottomley and Tanakadate, *Phil. Mag.* (5) 27. p. 133. 1889.

Die vor einem Jahre veröffentlichten Beobachtungen des Hrn. Nagaoka unterscheiden sich von den meinigen insbesondere dadurch, dass Hr. Nagaoka bei denselben mehr die Eigenthümlichkeiten der unsymmetrischen Curven im Auge hatte, welche meines Erachtens schon bei zu starker einmaliger Torsion nach einer Seite aus den symmetrischen Curven entstehen, während ich das Hauptaugenmerk auf kleine Torsionen richtete, welche ganz in den Elasticitätsgrenzen bleiben und symmetrische Curven entstehen lassen. Bei grösseren Feldstärken und bei geringeren Belastungen erhielt auch Hr. Nagaoka zeitweise fast symmetrisch verlaufende Curven, dagegen beobachtete er merkwürdiger Weise keine Umkehr der Curven aus der nach unten gewölbten in die nach oben gewölbte Form, obwohl er bis zu Feldstärken von 33 Einheiten gelangte. Diese Eigenthümlichkeit ist erst von den Herren Bottomley und Tanakadate gefunden worden, jedoch nur bei einer Feldstärke von 110 Einheiten und, wie es scheint, nur in einem einzigen Versuche. Ohne diese kurze Notiz der genannten Herren zu kennen, sah ich die gleiche Erscheinung, fand aber die Umkehr der Curven schon bei einer Feldstärke von ca. 13 Einheiten und stellte das Factum durch zahlreiche oben beschriebene Beobachtungen fest. Ob die Anordnung meiner Drähte in der Inclinationsrichtung zu anderen numerischen Werthen führt, als die Anordnung in der Verticalen — oder ob die Dicke der Drähte von wesentlichem Einflusse ist —, kann ich vorläufig nicht entscheiden.

In seiner neuesten Arbeit berichtet Hr. Nagaoka über die von ihm beobachteten Torsionsströme bei verschiedenen Drahtdicken, Belastungen und Temperaturen, wobei er die Feldstärke auf hohe Werthe, bis auf 400 Einheiten und darüber brachte.¹⁾ Auch er fand keine Umkehr der Stromrichtungen bei diesen grossen Feldstärken.

Hr. G. Wiedemann hat die bei der Torsion von Drähten auftretenden electricen Ströme und die gleichzeitigen Aenderungen der magnetischen Momente auf Dreh-

1) Nagaoka, l. c. p. 128.

ungen der magnetischen Molecüle zurückzuführen versucht.¹⁾ Andererseits sind aber auch von Sir W. Thomson Anschauungen entwickelt worden²⁾, welche nicht von einer bestimmten Vorstellung über die Entstehung eines Magnetes abhängig sind; dieselben führen vielmehr die bei der Torsion beobachteten Erscheinungen nur auf solche zurück, welche beim Dehnen und Zusammendrücken magnetisirter Metalle entstehen. Sir W. Thomson stützt sich nämlich darauf, dass in einem tordirten Drahte in jedem Drahtelemente Zug- und Druckkräfte auftreten, welche mit der Entfernung des betreffenden Elementes von der Drahtaxe grösser werden, und deren Richtungen in einer Normalebene des zu dem Elemente gehörigen Radius und unter 45° zur Drahtaxe geneigt liegen. Aus Fig. 11, Taf. IV, ergibt sich, dass bei Deformation eines Elementes $abcd$ durch schiebende Kräfte, die eine Diagonale ac des aus dem Quadrate entstehenden Parallelogramms verkürzt, die andere Diagonale bd verlängert wird. In ersterer Richtung wird also eine Druck-, in letzterer eine Zugkraft auftreten. Ersetzt man nun eine normale Längsmagnetisirung ac (Fig. 12, Taf. IV) durch zwei in diesen beiden Zug- und Druckrichtungen liegende Componenten ab und ad , so werden beide Componenten durch die nach denselben wirkenden Zug- und Druckcomponenten beeinflusst. Druck wirkt aber umgekehrt als Zug; tordirt man also um einen unendlich kleinen Betrag, so wird die eine Magnetisirungscomponente z. B. ab um ebenso viel zunehmen, als die andere abnimmt, d. h. die Längsmagnetisirung bleibt ungeändert, die Tangente an die Curve der magnetischen Momente ist für die Torsion Null der Abscissenaxe parallel.

Sir W. Thomson's Anschauungen sind später von Hrn. Ewing auf die in magnetisirten Eisendrähten entstehenden Torsionsströme angewandt worden, indem er zeigte, dass bei den Aenderungen der erwähnten 45° Componenten der reinen Längsmagnetisirung Componenten in dem Normal-schnitte zur Drahtaxe und senkrecht zu dem entsprechenden Radius entstehen (cc' Fig. 12), welche sich zu einer vollstän-

1) G. Wiedemann, *Electricität* 3. p. 690 ff. 1883.

2) W. Thomson, *Phil. Trans.* 170. p. 67. 1879.

digen Circularmagnetisirung zusammensetzen und welche infolge dessen die beobachteten electricen Ströme verursachen. Hr. Ewing konnte sogar das wirkliche Auftreten von circularen Magnetisirungscomponenten experimentell nachweisen.¹⁾ In gleicher Weise hätte derselbe ebenso auf eine entgegengesetzte Stromrichtung bei Nickel schliessen können, wie sie von mir auf experimentellem Wege gefunden worden ist; denn nach Sir W. Thomson ist der Einfluss des Zuges auf die Magnetisirung für Nickel demjenigen für Eisen entgegengesetzt, wenigstens in schwachen Feldern. — Aus diesen Anschauungen ergibt sich als selbstverständliche Folgerung, dass auffallende Veränderungen der Längs- und der Circularmagnetisirung ganz unabhängig voneinander vor sich gehen können.

Indem ich noch die Gelegenheit benütze, um meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. W. C. Röntgen, für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die wohlwollende Unterstützung meiner Arbeiten meinen herzlichsten Dank auszusprechen, stelle ich zum Schlusse die Hauptresultate²⁾ zusammen für die von mir verwendeten, in der Inclinationsrichtung untersuchten, rein längsmagnetisirten Drähte, welche nach einigen Hin- und Herdrillungen constante Verhältnisse zeigten:

Resultate.

a) Magnetisirung durch den Erdmagnetismus.

1. Das magnetische Moment eines belasteten Nickeldrahtes kann man durch Torsionen, bei welchen die Elastizitätsgrenzen kaum überschritten werden, umkehren, sodass der Sinn der Magnetisirung ein entgegengesetzter wird.

2. Wenn man die Drähte bei zunehmenden und nachher bei abnehmenden Belastungen tordirt, so erhält man bei letzteren Torsionen nicht mehr die vorher bei denselben Be-

1) Ewing, Proc. Roy. Soc. 36. p. 132 ff. 1884.

2) Ich verzichte darauf, hier die vielen Resultate ebenfalls zu erwähnen, welche von anderen Beobachtern schon gefunden worden sind, und welche sich für meine rein längsmagnetisirten Drähte ohne weiteres bestätigten.

lastungen erhaltenen Werthe der magnetischen Momente und der Torsionsströme, sondern Zwischenwerthe, welche einer Hysteresis entsprechen. Nach häufigen Drillungen bei constanten Belastungen stellen sich allmählich wieder regelmässige Aenderungen von gleichmässigem Verlaufe her.

3. Wird im Bereiche der Elasticitätsgrenzen ein Draht um einen bestimmten Winkel entweder in einem einzigen oder in mehreren kleineren Intervallen nach der gleichen Richtung tordirt, sodass in beiden Fällen die Anfangs- und die Endlagen des Drahtes miteinander übereinstimmen, so erhält man einen einzigen stärkeren, resp. mehrere schwächere Torsionsströme, wobei die Summe der letzteren Torsionsströme, soweit aus meinen Beobachtungen zu schliessen ist, genau gleich dem ersteren Torsionsstrom ist.

4. Tordirt man Drähte in der Weise in immer grösser werdenden Intervallen hin und her, dass die an den beiden Grenzen des Torsionsintervalles erhaltenen magnetischen Momente der Drähte nie um wesentliche Beträge voneinander abweichen, so gelingt es leicht, sogar für Torsionsintervalle, welche die Elasticitätsgrenzen weit überschreiten, Aenderungen der magnetischen Momente und Torsionsströme zu erhalten, welche für Torsionen in dem einen oder in dem anderen Sinne fast genau symmetrisch zur Torsion Null verlaufen.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel erhielt ich die weiteren Resultate:

5. In kleineren Torsionsintervallen tritt bei schwach belasteten Nickeldrähten für die Aenderungen der magnetischen Momente und für die Torsionsströme eine Hysteresis auf, welche bei Vergrösserung des Torsionsintervalles kleiner werden, ganz verschwinden, und bei genügender Ausdehnung des Intervalles sogar einen negativen Werth annehmen kann; für Eisendrähte ist die Hysteresis von der Grösse der Torsionsintervalle weniger abhängig.

6. Vergrössert man die Torsionsintervalle über die Elasticitätsgrenze hinaus, so nehmen dabei die magnetischen Momente der Eisen- resp. Nickeldrähte im allgemeinen für jeden Torsionswinkel, insbesondere aber für die Torsion Null ab resp. zu.

7. Mit zunehmender Belastung nehmen die magnetischen Momente von Nickeldrähten bei gleichartigen Torsionsintervallen ab, für Eisendrähte nehmen sie zuerst zu, erst nachher, bei grösseren Belastungen, ab.

8. Für Eisen- und Nickeldrähte nehmen mit zunehmender Belastung durch schwache Torsion erzeugte electriche Ströme an Stärke ab.

b) Stärkere Magnetisirungen.

9) Während bei der Torsion von Nickeldrähten in schwachen Magnetfeldern in der Nähe der Torsion Null ein Minimum, für die grösste Torsion ein Maximum der magnetischen Momente vorhanden ist, erhält man in grösseren Feldstärken den entgegengesetzten Einfluss der Torsion auf die Aenderungen der magnetischen Momente, d. h. ein Maximum derselben für die Torsion Null. Für unbelastete Drähte wurde ein solcher umgekehrter Einfluss schon in einer Feldstärke von $H = 16,5$, für belastete Drähte erst in Feldstärken von $H = 37,0$ und $39,4$ C.-G.-S.-Einheiten beobachtet, den Belastungen 2400 und 4000 g entsprechend. Diese Feldstärken sind somit als obere Grenzen für gewisse kritische Stellen zu betrachten, an welchen der Einfluss der Torsion auf die magnetischen Momente ein umgekehrter wird.

10. Der Einfluss der Torsion auf die magnetischen Momente der Drähte zeigte bei den von mir benutzten Torsionsintervallen Maximalwerthe, welche für ^{Eisen}_{Nickel} drähte in den Feldstärken

$$H = \frac{2,4; \quad 1,0; \quad 1,0}{0,464; \quad 1,5; \quad 2,6} \text{ C.-G.-S.-Einheiten}$$

lagen, den Belastungen 0; 2400; 4000 g entsprechend. Am grössten war dieser Einfluss bei Nickeldrähten beobachtet worden, die mit 4000 g belastet waren: an beiden Grenzen des 96° betragenden Torsionsintervalles war das magnetische Moment ungefähr $M_1 = 270$, während sich in der Nähe der Torsion Null das Minimum $M_0 = 66$ C.-G.-S.-Einheiten ergab, d. h. *der absolute Werth des magnetischen Momentes des Nickel-drahtes stieg nur infolge der geringen Torsion des Drahtendes um etwa 40° — im einen oder im anderen Sinne — auf seinen vierfachen ursprünglichen Betrag an* (vgl. Fig. 6 Taf. IV).

11. Mit zunehmender Belastung nehmen die für schwach belastete Eisen- resp. Nickeldrähte bei Torsion gefundenen magnetischen Momente am stärksten zu resp. ab in gewissen schwachen Magnetfeldern; sowohl in noch schwächeren, als auch in stärkeren Magnetfeldern wird jene Zu- und Abnahme wieder eine geringere.

12. Die Hysteresis nimmt bei Nickeldrähten mit zunehmender Feldstärke — von der Feldstärke des Erdmagnetismus an nach oben — ab, sowohl für die magnetischen Momente, als auch für die Torsionsströme; für letztere kann sie sogar bei grossen Feldstärken negative Werthe annehmen. Bei Eisendrähnen ist die Hysteresis von der Feldstärke wenig abhängig.

13. Die Torsionsströme sind am stärksten in der Nähe der Torsion Null. Diese *extremen Werthe* fallen aber im allgemeinen nicht mit den entsprechenden Extremwerthen der magnetischen Momente zusammen.

14. Die Extremwerthe der Torsionsströme (13) in Nickel werden für gewisse Feldstärken (von einigen C.-G.-S.-Einheiten) am grössten, jedoch im allgemeinen nicht für diejenigen Feldstärken, für welche der Einfluss der Torsion auf die magnetischen Momente ein Maximum ist.

15. *In der Feldstärke, in welcher der Einfluss der Torsion auf die magnetischen Momente sich umkehrt (9.), zeigen die Torsionsströme durchaus keine auffälligen Veränderungen; insbesondere nehmen sie dort keine grössten oder kleinsten Werthe an.*

16. Für Nickeldrähte nehmen die Extreme der Torsionsströme (13.) in schwachen Magnetfeldern — von der Feldstärke des Erdmagnetismus an nach oben — mit zunehmender Belastung ab, in starken Magnetfeldern zu; für Eisendrähne nehmen dieselben stets mit zunehmender Belastung ab, jedoch rascher in schwachen, als in starken Magnetfeldern.

17. *In schwachen Magnetfeldern geben belastete Nickeldrähte in der Nähe der Torsion Null und an beiden Grenzen meiner Torsionsintervalle geringere Torsionsströme, als für dazwischenliegende Torsionswinkel. Bei diesem auffälligen Verhalten (welches nur für belastete Drähne gefunden wurde) lassen die*

magnetischen Momente derselben Drähte gar keine gleichzeitigen merkwürdigen Aenderungen erkennen.

18. Obwohl Eisen im Magnetfelde eine stärkere Magnetisirung annimmt als Nickel, so sind doch im allgemeinen — unter sonst gleichen Verhältnissen — die durch Torsion bewirkten Aenderungen der magnetischen Momente der Eisendrähte kleiner als diejenigen der Nickeldrähte. — Stahldrähte zeigen verhältnissmässig sehr geringe Aenderungen der magnetischen Momente und liefern beinahe gar keine Torsionsströme; soweit der Sinn solcher Wirkungen festgestellt werden konnte, war er derselbe wie für Eisendrähte.

19. *Eisendrähte liefern in den verschiedenen Feldstärken, in welchen ich Versuche ausführte, entgegengesetzt gerichtete und schwächere Torsionsströme als Nickeldrähte.* Bei genügend grossen Torsionsintervallen beobachtet man am Anfange derselben (d. h. wenn man nach der Vollendung einer vollständigen Torsion um einen geringen Betrag zurücktordirt) in Eisendrähten entgegengesetzt gerichtete Ströme, als für das ganze übrige Torsionsintervall.

20. Drähte, welche in einer Normalebene zur Inclinationsrichtung ausgeglüht und festgespannt werden, welche somit nur eine reine Quermagnetisirung besitzen, liefern keine Torsionsströme.

Würzburg, Physikal. Inst. der Univ., April 1890.

VI. Ueber den Einfluss des Krystallwassers auf die electriche Leitungsfähigkeit von Salzlösungen; von J. Trötsch.

Einleitung.

Bei der Discussion der bei Salzlösungen auftretenden Erscheinungen ist es von Wichtigkeit, zu untersuchen, in wie weit dieselben dadurch bedingt werden, dass eventuell ein Theil des Lösungsmittels sich mit dem Salze zu Hydraten etc. zusammenlagert. Nach allen bisherigen Untersuchungen darf man annehmen, dass mit der Temperatur und vielfach auch mit der Concentration die Zusammensetzung etwa vorhandener Hydrate sich ändert.

Vorliegende Arbeit ist ein Versuch, um die Frage zu entscheiden, ob und welchen Einfluss das Krystallwasser auf die electriche Leitfähigkeit ausübt.

Da nach der Kohlrausch'schen Methode (mittels Wechselströmen und Telephon) der electriche Widerstand von Lösungen sich bequem und sicher messen lässt, so sind in neuerer Zeit sehr viele Arbeiten über diesen Gegenstand von den Herren F. Kohlrausch, Ostwald, Arrhenius u. a. ausgeführt worden. Doch wurden diese Bestimmungen grösstentheils nur bei gewöhnlichen Lufttemperaturen angestellt und zur Berechnung der Temperaturcoëfficienten nur auf relativ kleine Temperaturintervalle ausgedehnt. Die Grösse der electriche Leitfähigkeit, sowie deren Abhängigkeit von Concentration und Temperatur ist hierdurch für viele Lösungen bestimmt und durch Zahlen festgestellt. Um aber entscheiden zu können, ob das Krystallwasser einen Einfluss auf die electriche Leitfähigkeit ausübt, müssen die Untersuchungen auch auf höhere Temperaturen ausgedehnt werden, da eine Abspaltung des Krystallwassers von den Salzmoecülen erst bei relativ hohen Temperaturen eintritt. Hr. Prof. Dr. E. Wiedemann in Erlangen regte mich an, dieser Frage näher zu treten und über dieselbe Untersuchungen anzustellen. Ich sage ihm für diese Anregung, sowie für seine

freundliche und werthvolle Unterstützung während meiner Arbeit allerbesten Dank.

Hr. F. Kohlrausch¹⁾ hat bereits in seiner ersten Arbeit (im Jahre 1878) über das electriche Leitungsvermögen von Salzlösungen auf einen eventuellen Einfluss des Krystallwassers aufmerksam gemacht, und zwar gelegentlich seiner Untersuchungen über das schwefelsaure Natron, welches bei 33° sein Krystallwasser verliert. Hr. F. Kohlrausch machte seine Messungen bei Temperaturen zwischen 15° und 80°, konnte aber einen Einfluss des Krystallwassers auf die electriche Leitfähigkeit nicht constatiren, doch hielt er eine weitere Untersuchung der Frage nicht für überflüssig.

Hr. Professor E. Wiedemann²⁾ hatte bereits früher Hrn. Seyffert veranlasst, wegen dieser Frage Lösungen von Kupferchlorid zu untersuchen. Derselbe fand, dass die Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen nicht in demselben Maasse zunahm, wie bei niederen.

Während ich bereits mit meiner Arbeit beschäftigt war, veröffentlichte Hr. Arrhenius³⁾ Resultate über seine Messungen der electriche Leitfähigkeit verschiedener Lösungen bei 18° und 52°. Bei unterphosphoriger- und Phosphorsäure bestimmte er die Temperaturcoëfficienten bei noch höheren Temperaturen und fand, dass sie über 50°, resp. 74° negativ wurden. Als Grundlage seiner Erklärungen dient ihm die Dissociationstheorie.⁴⁾

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 28. 1878.

2) E. Wiedemann, Rep. Brit. Assoc. Manchester.

3) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 1.

4) Nachdem ich bereits meine Arbeit beendet und auf Grund derselben promovirt hatte (Novbr. 1889), fand ich in der Zeitschrift für physikalische Chemie 5. p. 250 Untersuchungen von Hrn. E. Krannhals über die electriche Leitfähigkeit einiger Lösungen bei Temperaturen zwischen 18° und 100°. Am Schlusse sagt er:

„Jedenfalls scheint mir aus meinen Versuchen hervorzugehen, dass der Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad bei den Electrolyten, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur in ziemlich concentrirter Lösung stark dissociirt sind, nur ein geringer ist, und die grosse Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur durch Verminderung der inneren Reibung zu erklären ist.“

Der Vorgang der Electrolyse an und für sich drängt uns zu der Frage, ob das Krystallwasser hierbei nicht eine Rolle spielt. Nach dem Faraday'schen Gesetz bewegt sich die Electricität in Electrolyten nur gleichzeitig mit den Ionen. Von der Zerlegung der Salzmoecüle in ihre Ionen, von deren Zahl, Zusammensetzung und Bewegung muss also die electrische Leitfähigkeit abhängen. Ueber die Natur der Ionen ist man aber in vielen Fällen noch unsicher, da die primären Ionen mit einer verschiedenen Anzahl unveränderter Salz- oder Wassermolecüle verbunden wandern können. Es wäre sonach möglich, dass die Ionen mit den an sie angelagerten Krystallwassermolecülen als Träger der Electricität auftreten könnten. Unwahrscheinlich dürfte sein, dass bei der Zerspaltung der Salzmoecüle in ihre electropositiven und negativen Bestandtheile auch die Molecüle des gebundenen Krystallwassers in ihre Ionen H und O getrennt werden. (Der rasch wandernde Wasserstoff würde dann natürlich die Leitfähigkeit erhöhen).

Je nach den Annahmen über die Constitution der Electrolyte, je nachdem wir die Bildung von Hydraten in den Lösungen annehmen oder die Electrolyte bereits (wenigstens theilweise) in ihre Ionen dissociirt uns denken, wird auch die Zusammensetzung der Ionen eine andere sein und deshalb die Frage, ob das Krystallwasser die electrische Leitfähigkeit beeinflusst, bejahend oder verneinend ausfallen.

Nach der von Hrn. G. Wiedemann¹⁾ aufgestellten Theorie laden sich die Ionen der Salzmoecüle durch den galvanischen Strom mit gleichen, aber entgegengesetzten Electricitätsmengen. Dadurch erhalten sie Geschwindigkeiten, welche umgekehrt proportional ihren Massen sind, die aber durch Reibungswiderstände, welche die Ionen auf ihrem Wege treffen, vermindert werden. Der Widerstand eines Electrolyten wird demnach beeinflusst durch die Reibung der Ionen an einander und am Lösungswasser, dann aber auch

Bei Berechnung der electrischen Dissociationswärme nach der von Arrhenius gegebenen Formel erhielt er Werthe, die von denen von Arrhenius sehr verschieden waren.

1) G. Wiedemann, *Electr.* 2. p. 943.

noch durch die Reibung von unzersetzt fortgeführten Salz-moleculen an der Lösung. So lange nun ein Salz als Hydrat in seinen Lösungen existirt, sind die Reibungsverhältnisse der Ionen jedenfalls andere, wie nach Absonderung des Krystallwassers. Demnach kann sich durch das Krystallwasser nicht bloss die Zusammensetzung der Ionen, sondern auch deren Geschwindigkeit ändern.

Ändert sich mit der Temperatur oder auch mit der Concentration der Krystallwassergehalt, so müssten infolge dessen die bezüglichen Curven für die electriche Leitfähigkeit eine entsprechende Änderung zeigen. Dass viele Lösungen mit zunehmendem Salzgehalt ein Maximum der Leitfähigkeit zeigen, mag seinen Grund in der Bildung von Hydraten haben. Nach unseren bisherigen Erfahrungen spaltet sich das Krystallwasser mit steigender Temperatur allmählich ab. Durch diese Absonderung wird sonach keine sprungweise Änderung in der Leitfähigkeit eintreten. Doch kann z. B. durch die Abspaltung des Krystallwassers das Anwachsen der Leitfähigkeit mit der Temperatur verzögert werden und die Curve für die Leitfähigkeit müsste demnach für die Temperatur, bei der dies stattfindet, einen Wendepunkt haben.

Würden durch den Strom auch unzersetzte Molecüle fortgeführt, dann wäre auch auf deren Reibung Rücksicht zu nehmen. Als Grund für diese Annahme mag die Analogie zwischen Zähigkeit und Leitungswiderstand gelten, dann aber auch der Zusammenhang zwischen Diffusionsvermögen und Leitfähigkeit, da bei der Diffusion die Reibung der Salz-molecüle an der Lösung von grossem Einfluss ist. Findet wirklich eine solche Fortführung von unzersetzten Salz-moleculen statt, dann wäre es natürlich nicht gleichgiltig, ob sie mit Krystallwassermoleculen beladen sind oder nicht.

Nach der neueren Theorie, wie sie im Anschluss an die Anschauungen von Clausius von den Herren Arrhenius und Ostwald¹⁾ entwickelt wurde, sind die Salze in ihren Lösungen, namentlich in verdünnten, grösstentheils in ihre Ionen dissociirt. Diese von selbst zerfallenen Antheile dienen als Träger der sich bewegenden Electricität. Nach dieser

1) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie p. 271.

Dissociationstheorie hängt also die Leitfähigkeit eines Electrolyten hauptsächlich von der Anzahl der vorhandenen freien Ionen ab, da mit diesen allein die Electricität wandert.

Sind nun neben diesen zerfallenen Ionen in der Lösung auch noch ganze, Hydratwasser enthaltende Molecüle enthalten, so könnte das mit dem Salz verbundene Krystallwasser nur einen secundären Einfluss auf die electriche Leitfähigkeit haben, indem die Reibung der wandernden Ionen an den mit Wasser verbundenen Salz molecülen eine andere wäre, wie an den wasserfreien.

Methode der Untersuchung.

Ich führte die Untersuchungen im physikalischen Laboratorium der kgl. Kreisrealschule zu Nürnberg aus, und zwar mittelst des Kohlrausch'schen Apparates unter Anwendung von Wechselströmen und Telephon.

Gewöhnlich arbeitete ich zu gleicher Zeit mit drei Widerstandsgefässen (verfertigt von Hrn. Hildenbrand in Erlangen). Dieselben bestanden aus zwei verticalen cylinderförmigen Gläsern von ungefähr 2,6 cm Durchmesser und 6 cm Höhe, welche durch ein 6 cm langes horizontales Rohr von 8 mm Durchmesser verbunden waren. Die theils aus Holz, theils aus Hartgummi verfertigten Deckel ragten ungefähr 1,5 cm in das Gefäss hinein. Durch jeden Deckel ging ein dicker Kupferdraht, welcher aussen eine Klemmschraube trug und an den innen ein Platindraht angelöthet war, der eine kreisrunde Platinelectrode trug. Die Electroden hatten ungefähr 2,4 cm Durchmesser und waren nach unten concav, in der Mitte aber durchbohrt, um das Ansammeln von Luftblasen zu verhindern. Sie standen nahe dem Boden der Gefässe, ungefähr $2\frac{1}{2}$ cm unter dem Flüssigkeitsniveau, und wurden von Zeit zu Zeit mit Platinschwarz überzogen. (Ich brachte hierzu einfach die Electrode mit einem Zinkstabe in einer Platinchloridlösung zur Berührung.) Gewöhnlich genügten 30 bis 40 ccm der Lösung zum Füllen der Widerstandsgläser (bis zu $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe).

Da sich bei den hohen Temperaturen leicht Luftblasen am Verbindungsrohr oder auch an den Electroden ansetzen konnten, so wurden diese durch öfteres Klopfen an den Ge-

fassen entfernt. Ein Haupterforderniss für meine Untersuchungen war, dass die Lösung während der Untersuchung immer die gleiche Concentration behielt.

Ein Verdampfen des Lösungswassers, wie es bei hohen Temperaturen beträchtlich auftreten würde, musste demnach verhütet werden. Durch luftdichten Verschluss der Gläser mittelst der Deckel lässt sich dies nicht gut erreichen, da hierdurch in den beiden Schenkeln leicht verschiedene Spannungen eintreten könnten und die Flüssigkeit dann in denselben verschieden hoch stehen würde. Auch könnten dadurch die Gläser leicht zerspringen. Hr. Prof. E. Wiedemann gab mir deshalb den Rath, die Lösungen in den Widerstandsgefässen durch Paraffin abzusperren. Dies schwimmt auf den Lösungen, schmilzt zwischen 40 bis 50° und bildet dann eine gut verschliessende flüssige Schicht. Beim Erkalten erstarrt das Paraffin zu einer runden Scheibe, die leicht abgehoben und von neuem benutzt werden kann. Hierdurch erreichte ich meinen Zweck vollkommen. Bei Messungen, die ich zur Controle rückwärts, von höheren Temperaturen zu niederen, machte, bekam ich dieselben Resultate wie aufwärts. Gewöhnlich controlirte ich meine Messungen dadurch, dass ich am Tage nach den Untersuchungen den Widerstand der Lösungen bei einer niederen Temperatur z. B. 18° noch einmal bestimmte, wobei ich fast immer genau das frühere Resultat erhielt.

Die Gefässe wurden in Drahtgestelle eingehängt und so nebeneinander in ein Wasserbad gestellt, das ungefähr 8 l Inhalt hatte. Wichtig war es, beim Erwärmen die Temperatur des Bades bei den einzelnen Messungen, welche ich von 10 zu 10 Grad machte, längere Zeit constant zu erhalten. Durch viele Vorversuche gelang mir dies bei entsprechendem Umrühren des Wassers und Regulierung der Flamme ganz gut. Zum Umrühren des Wassers benützte ich einen plattenförmigen Rührer, der drei Ausschnitte hatte, um die Widerstandsgefässe frei zu lassen, und durch zwei Handhaben bequem auf- und niederbewegt werden konnte. Da die Gefässe beständig im Bade blieben und die Erwärmung langsam vor sich ging, so nahmen die Lösungen in demselben Maasse eine höhere Temperatur an, wie das die

Widerstandsgefäße umgebende Wasser. Deshalb war es auch nicht nothwendig, allzulange mit den Ablesungen zu warten. Ich überzeugte mich, dass die Widerstände gleich blieben, mochte ich sie nach 5 oder 15 Minuten, nachdem die Temperatur eine constante geworden war, bestimmen.

Der Strom wurde nur für die zum Einstellen nothwendige kurze Zeit durch die Lösungen geleitet. Als Stromwechsler benützte ich einen kleinen Inductionsapparat, der in einem verschlossenen Schrank aufgestellt war. Die Einstellungen wurden mittelst Telephon gemacht. Bei vielen Lösungen verschwand der Strom und damit das Geräusch im Telephon fast vollkommen; bei anderen konnte ich mit Sicherheit das Minimum bestimmen.

Um die Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen nach absolutem Maass (Leitfähigkeit des Quecksilbers bei $18^{\circ} = 10^9$) bestimmen zu können, wurden die drei Widerstandsgefäße bei 18° geaicht. Ich benützte hierzu nach Kohlrausch's Vorschlag: 1) eine gesättigte Kochsalzlösung von 26,4 Proc., dem specifischen Gewicht 1,201 und der Leitfähigkeit $l = 2016$; 2) eine Bittersalzlösung von 17,3 Proc., dem specifischen Gewicht 1,187 und der Leitfähigkeit $l = 456$. (Dabei ist die Leitfähigkeit von Quecksilber gleich 10^9 gesetzt.)

Die Widerstände (w) der Kochsalzlösung in den einzelnen Gefäßen waren (in Ohm):

$$w = \text{I. } 111,33 \quad \text{II. } 103,50 \quad \text{III. } 101,05.$$

Hieraus berechneten sich die Capacitäten $k = wl$:

$$k = \text{I. } 0,002\,244 \quad \text{II. } 0,002\,087 \quad \text{III. } 0,002\,037.$$

Bei Bittersalz:

$$\begin{array}{lll} w = \text{I. } 492,42 & \text{II. } 458,3 & \text{III. } 445,6, \\ k = \text{I. } 0,002\,245 & \text{II. } 0,002\,090 & \text{III. } 0,002\,031. \end{array}$$

Die beiden Messungen stimmen also gut überein. — Als Vergleichungswiderstand wurden gewöhnlich 100 Ohm, bei verdünnten Lösungen auch 1000 Ohm benutzt.

**Die untersuchten Lösungen, deren Leitfähigkeiten und
Temperaturcoefficienten.**

Die Stoffe zur Herstellung meiner Lösungen bezog ich grösstentheils aus der Fabrik der Herren Merck in Darmstadt. Gewöhnlich stellte ich zuerst eine concentrirtere Lösung her, indem ich ein genau abgewogenes Quantum Salz in einem genau abgemessenen Volumen destillirten Wassers (gewöhnlich 100 ccm) löste. Aus dieser concentrirten Lösung wurden nach und nach verdünntere Lösungen hergestellt. Ich füllte ein kleines Gefäss, dessen Volumen durch Wägung mit und ohne Wasser bestimmt war, mit der Lösung und verdünnte diese dann durch Zusatz einer abgewogenen Wassermenge. Oefters stellte ich verdünnte Lösungen auch direct her.

Ich zog in den Kreis meiner Untersuchungen nicht blos Salze, die in ihren Lösungen als Hydrate gelten, sondern auch solche, die als wasserfrei angenommen werden, um einen eventuellen Unterschied zwischen beiden hinsichtlich des Anwachsens ihrer electricischen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur zu constatiren. Von wasserfreien Salzen untersuchte ich von NaCl , KCl , KClO_3 , KNO_3 , NH_4Cl , K_2SO_4 ; von wasserhaltigen Salzen von den Sulfaten Na_2SO_4 , MgSO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 , sowie von den Chloriden CaCl_2 , CuCl_2 , CoCl_2 . Namentlich den beiden letzteren schenkte ich besondere Aufmerksamkeit, weil sie charakteristische Farbenwechsel zeigen, als deren Ursachen meist Veränderungen in den Hydratbildungen gelten. Ich untersuchte deshalb auch Gemische dieser Lösungen mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Chlornatrium und Chlorkalium. — Auch etliche Doppelsalze untersuchte ich, so Kaliumkupfersulfat, Kaliumzinksulfat und Kaliumkupferchlorid, die freilich in der Lösung in ihre Componenten zerfallen sind.

Die specifischen Gewichte s wurden mit dem Sprengel'schen Pyknometer bei 18° bestimmt. Aus diesen wurde bei vielen Lösungen (so beim Kupfer- und Cobaltchlorid) mit Hülfe von Gerlach's Tabellen der Procentgehalt berechnet. Bei anderen wurde dieser Gehalt direct aus den abgewogenen

Salz- und Wassermengen ermittelt. (p bedeutet hierbei p g Salz in 100 g der Lösung.)

In den folgenden Tabellen habe ich ausser p und s auch die Zahl m , d. i. die Anzahl der electrolytischen Molecüle (Grammäquivalente) in der Volumeneinheit (l) der Lösung bei 18° angegeben. Da in 1 g der Lösung $p/100$ g Salz sind, so sind in 1 ccm, welcher s g wiegt, $p \cdot s/100$ g Salz, also im Liter $1000 \cdot ps/100$ g. Diese Zahl durch das chemische Aequivalentgewicht A dividirt, gibt die Zahl m , also:

$$m = \frac{ps}{100A} \cdot 1000.$$

Diese Zahlen m sind natürlich nur relative.

Ferner ist bei jeder Lösung w_{18} und l_{18} , d. i. Widerstand und Leitfähigkeit bei 18° angegeben (daneben die Nummer des Gefässes, mit dem die Messungen angestellt werden). Setzt man die Leitfähigkeit des Quecksilbers = 1, so sind diese Werthe von l_{18} mit 10^{-8} zu multipliciren.

Unter t sind die Temperaturen, unter w die zugehörigen Widerstände verzeichnet. Bei den Leitfähigkeiten l nahm ich bei jeder Lösung $l_{18} = 1$ an und die Zahlen unter l wären also mit dem l_{18} (über der Tabelle) zu multipliciren, um absolute Leitfähigkeiten zu erhalten. Doch handelt es sich bei meiner Arbeit weniger um die Messung und Vergleichung der Leitfähigkeiten verschiedener Lösungen, als um den Verlauf der Curve für die Leitfähigkeit in einem grossen Temperaturintervall. Dieser Verlauf ist am besten aus den Differenzen d ersichtlich; dieselben geben den Zuwachs der Leitfähigkeit von 10 zu 10 Grad an. Ausserdem habe ich noch die Temperaturcoefficienten ($\alpha_0, \alpha_{40}, \alpha_{80}$) unter jeder Tabelle nagegeben; dieselben geben die mittlere Vergrösserung der Leitfähigkeit an für 1° (die bei 18° gleich 1 gesetzt) und wurden aus der Formel:

$$l_t = l_{18} (1 + \alpha_t (t - 18))$$

berechnet.

T a b e l l e n.

I. NaCl.				II. KCl.		
<i>t</i>	<i>w</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>w</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
1) $p = 26,4$ $s = 1,201$ $m = 5,42$ $w_{18} = 101,04$ $l_{18} = 2016$ (III)				1) $p = 19,9$ $s = 1,1308$ $m = 2,93$ $w_{18} = 84,91$ $l_{18} = 2456$ (II)		
20	97,01	1,042	0,241	82,72	1,027	0,174
30	78,73	1,283		70,71	1,201	
40	65,76	1,537	254	61,61	1,377	176
50	56,32	1,794	257	54,78	1,551	174
60	49,19	2,054	260	49,32	1,722	171
70	43,58	2,319	265	44,88	1,892	170
80	39,08	2,585	266	41,20	2,061	169
$\alpha_{40} = 0,0244$ $\alpha_{80} = 0,0256$				$\alpha_{40} = 0,0171$ $\alpha_{80} = 0,0171$		
2) $p = 20$ $s = 1,1445$ $m = 3,91$ $w_{18} = 111,64$ $l_{18} = 1824$ (III)				2) $p = 8$ $s = 1,0519$ $m = 1,13$ $w_{18} = 181,8$ $l_{18} = 1147$ (II)		
-13	267,65	0,417	0,177			
0	172,48	0,647				
10	133,65	0,835	188			
20	106,61	1,047	212	175,5	1,036	0,139
30	88,11	1,267	220	147,2	1,235	
40	74,52	1,498	231	126,1	1,441	206
50	64,47	1,732	234	110,9	1,640	199
60	56,62	1,972	240	98,88	1,839	199
70	50,65	2,214	242	89,21	2,038	199
80	45,39	2,459	245	81,68	2,236	196
$\alpha_0 = 0,0196$ $\alpha_{10} = 0,0227$ $\alpha_{80} = 0,0235$				$\alpha_{10} = 0,0200$ $\alpha_{80} = 0,0200$		
3) $p = 1,76$ $s = 1,0309$ $m = 0,84$ $w_{18} = 346,4$ $l_{18} = 588$ (III)				3) $p = 2,4$ $s = 1,0135$ $m = 0,33$ $w_{18} = 695,6$ $l_{18} = 323$ (I)		
10				825,9	0,842	
20	331,0	1,047	0,224	656,3	1,014	0,202
30	272,6	1,271		554,5	1,254	210
40	228,6	1,515	244	469,2	1,483	229
50	196,9	1,759	244	406,6	1,711	228
60	172,5	2,008	249	358,7	1,939	228
70	153,3	2,260	252	320,7	2,169	230
80	137,8	2,514	254	289,9	2,399	230
$\alpha_{10} = 0,0234$ $\alpha_{80} = 0,0241$				$\alpha_{40} = 0,0219$ $\alpha_{80} = 0,0226$		

III. KClO ₃				IV. KNO ₃ .		
1) $p = 3,9$ $s = 1,0228$ $m = 0,33$ $w_{18} = 769,6$ $l = 292$ (I)				1) $p = 9,1$ $s = 1,0555$ $m = 0,95$ $w_{18} = 317,7$ $l_{18} = 657$ (II)		
10	918,3	0,838	0,204	377,3	0,842	0,199
20	738,2	1,042		305,2	1,041	
30	608,2	1,265	223	253,6	1,253	212
40	514,3	1,496	231	214,5	1,475	222
50	445,0	1,729	233	187,0	1,700	225
60	391,8	1,964	235	165,0	1,925	225
70	350,1	2,195	234	147,8	2,150	225
80	316,4	2,432	234	133,8	2,375	225
$\alpha_{40} = 0,0225$ $\alpha_{80} = 0,0231$				$\alpha_{40} = 0,0216$ $\alpha_{80} = 0,0222$		

III. KClO_3 .				IV. KNO_3 .		
t	w	l	d	w	l	d
2) $p = 1$ $s = 1,0032$ $m = 0,08$ $w_{18} = 2760$ $l_{18} = 81$ (I)				2) $p = 2$ $s = 1,0103$ $m = 0,20$ $w_{18} = 1243$ $l_{18} = 168$ (II)		
10	3292	0,838	0,211	1478	0,841	0,205
20	2630	1,049		1188	1,046	216
30	2166	1,274	225	984,9	1,262	230
40	1826	1,511	237	833,2	1,492	235
50	1574	1,749	238	719,7	1,727	234
60	1390	1,987	241	634,0	1,961	235
70	1238	2,228	244	566,2	2,196	239
80	1116	2,472		510,6	2,435	
$\alpha_{40} = 0,0232$ $\alpha_{80} = 0,0237$				$\alpha_{40} = 0,0223$ $\alpha_{80} = 0,0231$		

V. NH_4Cl .						
1) $p = 19,9$ $s = 1,0553$ $m = 3,95$ $w_{18} = 72,21$ $l_{18} = 3107$ (I)				2) $p = 4,76$ $s = 1,0118$ $m = 0,50$ $w_{18} = 276,9$ $l_{18} = 810$ (I)		
20	69,92	1,033	0,163	266,6	1,039	0,205
30	60,36	1,196		222,6	1,244	216
40	52,91	1,365	169	189,7	1,460	212
50	47,19	1,530	165	166,0	1,672	221
60	42,69	1,691	161	146,3	1,893	222
70	38,95	1,854	163	130,9	2,115	218
80	35,79	2,017	163	118,7	2,333	
$\alpha_{40} = 0,0166$ $\alpha_{80} = 0,0164$				$\alpha_{40} = 0,0209$ $\alpha_{80} = 0,0215$		

VI. K_2SO_4 .
 $p = 4,76$ $s = 1,0365$ $m = 0,565$ $w_{18} = 503,5$ $l_{18} = 404$ (III).

t	w	l	d
20	486,2	1,036	0,217
30	401,8	1,253	
40	340,1	1,480	227
50	295,4	1,704	224
60	260,9	1,930	226
70	233,5	2,156	226
80	213,5	2,381	225

$\alpha_{40} = 0,0218$ $\alpha_{80} = 0,0222$

VII. Na_2SO_4 .

t	w	l	d	w	l	d
1) $p = 7,4$ $s = 1,0681$ $m = 1,11$ $w_{18} = 392,6$ $l_{18} = 519$ (III)				2) $p = 3,7$ $s = 1,0334$ $m = 0,54$ $w_{18} = 664,5$ $l_{18} = 306$ (III)		
10				809,1	0,821	0,229
20	374,4	1,049	0,249	632,6	1,050	
30	302,4	1,298		513,5	1,294	244
40	252,7	1,553	255	427,1	1,556	262
50	215,8	1,820	267	365,1	1,820	264
60	188,5	2,083	263	318,4	2,087	267
70	167,7	2,343	260	283,1	2,347	260
80	151,0	2,601	258	255,2	2,604	257
$\alpha_{40} = 0,0252$ $\alpha_{80} = 0,0258$				$\alpha_{40} = 0,0252$ $\alpha_{80} = 0,0259$		

VIII. MgSO_4 .

t	w	l	d	w	l	d
1) $p = 17,3 \quad s = 1,187 \quad m = 8,41$ $w_{15} = 492,4 \quad l_{15} = 456 \text{ (I)}$				2) $p = 2,3 \quad s = 1,0215 \quad m = 0,89$ $w_{15} = 1681 \quad l_{15} = 124 \text{ (I)}$		
10				2030	0,828	0,220
20	469,2	1,050	0,261	1604	1,048	230
30	375,7	1,311		1315	1,278	243
40	309,8	1,589	278	1105	1,521	217
50	264,0	1,865	276	967,8	1,738	215
60	231,6	2,126	261	860,5	1,953	186
70	207,1	2,376	250	785,7	2,139	178
80	189,4	2,599	223	724,1	2,317	
$\alpha_{40} = 0,0268 \quad \alpha_{80} = 0,0258$				$\alpha_{40} = 0,0237 \quad \alpha_{80} = 0,0212$		

IX. CuSO_4 .

1) $p = 14,75 \quad s = 1,1586 \quad m = 2,14$ $w_{15} = 583,5 \quad l_{15} = 385 \text{ (I)}$				2) $p = 5,16 \quad s = 1,0526 \quad m = 0,68$ $w_{15} = 1238 \quad l_{15} = 181 \text{ (I)}$		
20	556,6	1,048	0,223	1187,2	1,043	0,218
30	459,3	1,271		986,1	1,256	207
40	386,9	1,508	237	846,7	1,463	184
50	336,7	1,733	225	751,9	1,647	163
60	302,4	1,930	197	684,1	1,810	123
70	276,8	2,108	178	640,7	1,933	96
80	257,5	2,266	158	610,3	2,029	
$\alpha_{40} = 0,0231 \quad \alpha_{80} = 0,0204$				$\alpha_{40} = 0,0210 \quad \alpha_{80} = 0,0166$		

X. ZnSO_4 .

1) $p = 17,3 \quad s = 1,1986 \quad m = 2,57$ $w_{15} = 491,0 \quad l_{15} = 425 \text{ (II)}$				2) $p = 5,01 \quad s = 1,0528 \quad m = 0,65$ $w_{15} = 1136 \quad l_{15} = 184 \text{ (II)}$		
20	469,2	1,047	0,244	1089	1,043	0,222
30	380,3	1,291		897,5	1,265	224
40	317,0	1,549	258	762,7	1,489	205
50	273,8	1,793	244	670,6	1,694	187
60	242,5	2,025	232	603,9	1,881	160
70	219,2	2,240	215	556,4	2,041	
80	202,6	2,424	184			
$\alpha_{40} = 0,0249 \quad \alpha_{80} = 0,0230$				$\alpha_{40} = 0,0222 \quad \alpha_{70} = 0,0200$		

XI. FeSO_4 .

1) $p = 18,1 \quad s = 1,1934 \quad m = 2,83$ $w_{15} = 518,1 \quad l_{15} = 433 \text{ (I)}$				2) $p = 4,9 \quad s = 1,0476 \quad m = 0,67$ $w_{15} = 1198 \quad l_{15} = 187 \text{ (I)}$		
0	841,6	0,615	0,202			
10	633,7	0,817				
20	495,9	1,045	228	1153	1,039	0,218
30	406,8	1,273	228	953,1	1,257	221
40	345,4	1,500	227	810,3	1,478	202
50	301,6	1,718	218	712,9	1,680	198
60	268,3	1,931	213	638,0	1,878	175
70	244,0	2,123	192	583,5	2,053	141
80	226,8	2,284	161	546,1	2,194	
$\alpha_0 = 0,0213 \quad \alpha_{40} = 0,0227 \quad \alpha_{80} = 0,0192$				$\alpha_{40} = 0,0217 \quad \alpha_{80} = 0,0192$		

XII. CaCl_2 .

XIII_a. CuCl_2 .

t	w	l	d	w	l	d
1) $p = 32$ $s = 1,3063$ $m = 7,52$ $w_{18} = 143,31$ $l_{18} = 1421$ (III)				1) $p = 35,2$ $s = 1,4518$ $m = 7,62$ $w_{18} = 343,5$ $l_{18} = 653$ (I)		
10				925,5	0,871	
0,3				582,6	0,589	0,212
10				426,3	0,806	223
20	137,53	1,042		235,5	1,055	249
30	112,18	1,277	0,235	261,3	1,315	260
40	93,80	1,528	251	215,5	1,594	279
50	80,34	1,784	256	183,4	1,872	278
60	70,07	2,045	261	160,4	2,141	269
70	61,94	2,314	269	143,0	2,402	261
80	55,40	2,587	273	129,7	2,648	246

$$\alpha_{40} = 0,0240 \quad \alpha_{80} = 0,0256$$

$$\alpha_0 = 0,0232 \quad \alpha_{40} = 0,0270 \quad \alpha_{80} = 0,0266$$

2) $p = 19,2$ $s = 1,1732$ $m = 4,05$ $w_{18} = 128,94$ $l_{18} = 1579$ (III)				2) $p = 28,75$ $s = 1,8448$ $m = 5,76$ $w_{18} = 267,6$ $l_{18} = 538$ (I)		
0				418,1	0,640	
10	152,08	0,848		321,8	0,829	0,189
20	123,61	1,043	0,195	256,5	1,043	214
30	103,17	1,250	207	211,5	1,265	222
40	87,44	1,475	225	178,7	1,498	233
50	76,15	1,693	228	156,2	1,713	215
60	67,17	1,920	227	138,8	1,929	216
70	60,33	2,137	217	126,4	2,117	188
80	54,79	2,353	216	116,6	2,296	179

$$\alpha_{40} = 0,0216 \quad \alpha_{80} = 0,0219$$

$$\alpha_0 = 0,0200 \quad \alpha_{40} = 0,0226 \quad \alpha_{80} = 0,0209$$

3) $p = 4,5$ $s = 1,0366$ $m = 0,84$ $w_{18} = 359,4$ $l_{18} = 567$ (III)				3) $p = 18,2$ $s = 1,1985$ $m = 3,25$ $w_{18} = 234,2$ $l_{18} = 958$ (I)		
0				350,9	0,668	
10				274,9	0,852	0,184
20	344,6	1,043		224,9	1,041	189
30	283,0	1,270	0,227	189,9	1,233	192
40	238,6	1,506	236	164,1	1,427	194
50	206,4	1,741	235	146,4	1,599	172
60	181,7	1,978	237	132,4	1,768	169
70	162,1	2,217	239	122,5	1,912	144
80	145,4	2,471	254	114,7	2,041	129

$$\alpha_{40} = 0,0230 \quad \alpha_{80} = 0,0237$$

$$\alpha_0 = 0,0184 \quad \alpha_{40} = 0,0194 \quad \alpha_{80} = 0,0168$$

CuCl_2 .

XIII_b. $\text{CuCl}_2 + \text{NaCl}$.

4) $p = 9$ $s = 1,0828$ $m = 1,45$ $w_{18} = 335,5$ $l_{18} = 669$ (I)				Zu 100 g der 4. Lös. von CuCl_2 4,42 g NaCl. 1) $s = 1,1138$ $w_{18} = 230,6$ $l_{18} = 973$ (I)		
0	504,6	0,665		272,7	0,845	
10	394,1	0,851	0,186	221,3	1,042	0,197
20	321,4	1,044	193	185,4	1,244	202
30	270,1	1,242	198	158,5	1,454	210
40	233,1	1,439	197	139,1	1,657	203
50	206,3	1,626	187	124,1	1,858	201
60	185,9	1,804	178	113,1	2,038	180
70	171,5	1,956	152	104,5	2,206	168
80	160,3	2,093	137			

$$\alpha_0 = 0,0186 \quad \alpha_{40} = 0,0200 \quad \alpha_{80} = 0,0176$$

$$\alpha_{40} = 0,0207 \quad \alpha_{80} = 0,0195$$

CuCl ₂ .				XIII _b . CuCl ₂ + NaCl.			
<i>t</i>	<i>w</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>w</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
5) $p = 1,35$ $s = 1,0123$ $m = 0,20$ $w_{18} = 1280$ $l_{18} = 175$ (I)				2) NaCl verdoppelt. $s = 1,1365$ $w_{18} = 186,1$ $l_{18} = 120,5$ (I)			
0	1985	0,645		10,7	215,5	0,864	
10	1528	0,837	0,192		178,3	1,044	0,193
20	1221	1,048	211		149,4	1,246	202
30	1013	1,264	216		126,9	1,467	221
40	851,2	1,504	240		111,0	1,677	210
50	738,5	1,733	229		98,69	1,886	209
60	655,6	1,952	219		89,39	2,082	196
70	596,2	2,147	195		81,12	2,275	193
80	548,0	2,336	189				
$\alpha_0 = 0,0197$ $\alpha_{40} = 0,0229$ $\alpha_{80} = 0,0215$				$\alpha_{40} = 0,0212$ $\alpha_{80} = 0,0206$			

XIII _c . CuCl ₂ + KCl.							
1) Zu 100 g d. 3. Lös. v. CuCl ₂ 4,2 g KCl. $w_{18} = 177,3$ $l_{18} = 1176$ (II)				2) KCl verdoppelt. $s = 1,2101$ $w_{18} = 149,6$ $l_{18} = 1407$			
10	208,4	0,851		10,8	172,8	0,870	
20	170,4	1,041	0,190		144,8	1,033	0,178
30	143,6	1,235	194		122,0	1,227	194
40	123,8	1,432	197		106,0	1,412	185
50	109,6	1,617	185		93,80	1,595	183
60	98,73	1,796	179		84,50	1,771	176
70	90,55	1,958	162		77,62	1,928	157
80	84,20	2,106	148				
$\alpha_{40} = 0,0197$ $\alpha_{80} = 0,0176$				$\alpha_{40} = 0,0187$ $\alpha_{80} = 0,0178$			

XIII _d . CuCl ₂ + HCl.				XIII _e . CuCl ₂ + CuO, H ₂ O.			
Zu 41,7 ccm der 2. Lös. von CuCl ₂ 15,57 g HCl vom spec. Gew. 1,178. $s = 1,2992$ $w_{18} = 65,29$ $l_{18} = 3119$ (III)				$p = 12,2$ $s = 1,120$ $w_{18} = 273,1$ $l_{18} = 821$ (I)			
0				405,1	0,674		
10	76,77	0,850		322,5	0,847	0,173	
20	62,79	1,040	0,190	262,3	1,041	194	
30	52,58	1,242	202	221,3	1,234	193	
40	44,97	1,452	210	191,6	1,426	192	
50	39,43	1,656	204	170,6	1,601	175	
60	35,04	1,863	207	154,9	1,763	162	
70	31,79	2,054	191	142,9	1,911	148	
80	29,03	2,249	195	133,7	2,042	131	
$\alpha_{40} = 0,0210$ $\alpha_{80} = 0,0201$				$\alpha_0 = 0,0181$ $\alpha_{40} = 0,0194$ $\alpha_{80} = 0,0168$			

XIV _a . CoCl ₂ .							
1) $p = 24,3$ $s = 1,290$ $m = 6,61$ $w_{18} = 177,4$ $l_{18} = 1176$ (II)				2) $p = 15,2$ $s = 1,1665$ $m = 3,71$ $w_{18} = 184,7$ $l_{18} = 1102$ (III)			
0	273,1	0,649		284,0	0,650		
10	213,5	0,831	0,182	219,7	0,841	0,191	
20	169,9	1,044	213	176,7	1,045	204	
30	139,9	1,268	224	146,7	1,260	215	
40	118,1	1,502	234	124,4	1,485	225	
50	102,8	1,732	230	108,3	1,705	220	
60	90,48	1,961	229	95,96	1,925	220	
70	81,16	2,186	225	86,57	2,134	209	
80	73,91	2,400	214	79,21	2,332	198	
90	68,07	2,606	206				
$\alpha_0 = 0,0194$ $\alpha_{40} = 0,0228$ $\alpha_{80} = 0,0221$				$\alpha_0 = 0,0194$ $\alpha_{40} = 0,0220$ $\alpha_{80} = 0,0215$			

XIV_a. CoCl₂.

<i>t</i>	<i>w</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>t</i>	<i>w</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
3) <i>p</i> = 10 <i>s</i> = 1.100 <i>m</i> = 2,32 <i>w</i> ₁₈ = 247,9 <i>l</i> ₁₈ = 841 (II)				4) <i>p</i> = 2 <i>s</i> = 1.020 <i>m</i> = 0,43 <i>w</i> ₁₈ = 958,9 <i>l</i> ₁₈ = 218 (II)			
0	398,8	0,629		0	1487,6	0,644	
10	300,8	0,824	0,195	10	1148,2	0,835	0,191
20	237,8	1,042	218	20	909,2	1,054	219
30	196,6	1,261	219	30	745,2	1,287	233
40	166,7	1,488	227	40	624,7	1,535	248
50	144,6	1,714	226	50	537,7	1,783	248
60	127,8	1,940	226	60	472,7	2,028	245
70	114,6	2,164	224	70	422,5	2,270	242
80	104,7	2,368	204	80	382,0	2,509	239

$$\alpha_0 = 0,0206 \quad \alpha_{40} = 0,0222 \quad \alpha_{80} = 0,0220$$

$$\alpha_0 = 0,0198 \quad \alpha_{40} = 0,0243 \quad \alpha_{80} = 0,0243$$

XIV_b. CoCl₂ + NaCl.

1) Zu 100 g d. 2. Lös. v. CoCl ₂ 7,5 g NaCl. <i>s</i> = 1,2028 <i>w</i> ₁₈ = 144,9 <i>l</i> ₁₈ = 1405 (III)				2) NaCl verdoppelt. <i>s</i> = 1,2361 <i>w</i> ₁₈ = 132,2 <i>l</i> ₁₈ = 1540 (III)			
0	223,3	0,649		0	207,3	0,638	
10	172,3	0,841	0,192	10	159,9	0,827	0,189
20	138,9	1,043	202	20	126,8	1,043	216
30	114,5	1,266	223	30	103,4	1,282	239
40	96,73	1,498	232	40	86,71	1,525	243
50	83,82	1,729	231	50	74,70	1,770	245
60	73,97	1,959	230	60	65,54	2,018	248
70	66,50	2,179	220	70	58,48	2,261	243
80	60,51	2,395	216	80	52,86	2,502	241

$$\alpha_0 = 0,0195 \quad \alpha_{40} = 0,0227 \quad \alpha_{80} = 0,0225$$

$$\alpha_0 = 0,0201 \quad \alpha_{40} = 0,0241 \quad \alpha_{80} = 0,0242$$

XIV_c. CoCl₂ + KCl.

1) Zu 100 g d. 2. Lös. v. CoCl ₂ 9,8 g KCl. <i>s</i> = 1,1785 <i>w</i> ₁₈ = 121,04 <i>l</i> ₁₈ = 1723 (II)				2) Zu 100 g der 3. Lösung 22,7 g KCl. <i>s</i> = 1,2093 <i>w</i> ₁₈ = 85,25 <i>l</i> ₁₈ = 2446 (II)			
0	179,2	0,676		0	98,53	0,865	
10	141,8	0,853	0,177	10	82,08	1,038	0,173
20	116,4	1,039	186	20	69,72	1,223	185
30	97,63	1,240	201	30	60,33	1,413	190
40	83,72	1,446	206	40	53,42	1,596	193
50	73,46	1,648	202	50	47,97	1,777	181
60	65,51	1,848	200	60	43,78	1,947	170
70	59,39	2,038	190	70	40,35	2,113	166
80	54,56	2,218	180				

$$\alpha_0 = 0,0180 \quad \alpha_{40} = 0,0202 \quad \alpha_{80} = 0,0197$$

$$\alpha_0 = 0,0168 \quad \alpha_{40} = 0,0188 \quad \alpha_{80} = 0,0179$$

XV. K₂SO₄ZnSO₄.

1) <i>p</i> = 13,0 kryst. Salz <i>s</i> = 1,0872 <i>w</i> ₁₈ = 441,1 <i>l</i> ₁₈ = 509 (I)				2) <i>p</i> = 9,1 kryst. Salz <i>s</i> = 1,0613 <i>w</i> ₁₈ = 527,0 <i>l</i> ₁₈ = 386 (III)			
11	515,4	0,856		10	632,6	0,833	
20	422,7	1,043			508,3	1,037	0,204
30	350,1	1,260	0,217		419,5	1,256	219
40	296,4	1,488	228		353,9	1,489	233
50	257,8	1,711	223		308,2	1,710	221
60	229,3	1,924	213		274,5	1,919	209
70	207,9	2,122	198		247,9	2,125	206
80	191,5	2,303	181		226,8	2,323	198

$$\alpha_{40} = 0,0222 \quad \alpha_{80} = 0,0210$$

$$\alpha_{40} = 0,0222 \quad \alpha_{80} = 0,0213$$

XVI. $K_2SO_4, CuSO_4$				XVII. $2KCl, CuCl_2$			
t	w	l	d	w	l	d	
1. $p = 16,7$ Kryst.-Salz. $w_{1s} = 359,8$ $l_{1s} = 624$ (I)				1. $p = 33,3$ Kryst.-Salz. $s = 1,252$ $w_{1s} = 104,7$ $l_{1s} = 1944$ (III)			
0				149,4	0,701		
10				121,1	0,864		0,163
20				100,4	1,043		179
30	286,1	1,257		85,53	1,224		181
40	243,6	1,477	0,220	74,07	1,414		190
50	212,8	1,691		65,84	1,590		176
60	189,9	1,895	204	59,24	1,768		178
70	172,0	2,091	196	53,85	1,945		177
80				49,18	2,116		171
$\alpha_{20} = 0,0219$ $\alpha_{80} = 0,0210$				$\alpha_0 = 0,0166$ $\alpha_{40} = 0,0188$ $\alpha_{80} = 0,0180$			
2. $p = 9,1$ Kryst.-Salz. $s = 1,0607$ $w_{1s} = 593,0$ $l_{1s} = 378$ (I)				2. $p = 12,8$ Kryst.-Salz. $s = 1,086$ $w_{1s} = 193,1$ $l_{1s} = 1055$ (III)			
0				290,2	0,665		
10	710,4	0,835		228,9	0,843		0,178
20	568,0	1,044	0,209	185,8	1,039		196
30	471,4	1,257	213	156,4	1,234		195
40	399,0	1,486	229	134,8	1,432		198
50	349,0	1,699	213	119,1	1,620		188
60	310,7	1,909	210	107,0	1,804		184
70	282,0	2,103	194	97,43	1,982		178
80	259,7	2,283	180	90,30	2,138		156
$\alpha_{40} = 0,0221$ $\alpha_{80} = 0,0207$				$\alpha_0 = 0,0186$ $\alpha_{40} = 0,0196$ $\alpha_{80} = 0,0184$			
3. $p = 1$ Kryst.-Salz. $s = 1,0639$ $w_{1s} = 3498$ $l_{1s} = 58$ (III)				3. $p = 3,7$ Kryst.-Salz. $s = 1,025$ $w_{1s} = 581,0$ $l_{1s} = 350$ (III)			
0				892,1	0,651		
10	4192	0,834		690,6	0,841		0,190
20	3350	1,044	0,210	555,2	1,046		205
30	2750	1,272	228	459,3	1,265		219
40	2331	1,501	229	391,2	1,485		220
50	2026	1,727	226	340,5	1,706		221
60	1800	1,944	217	302,9	1,918		212
70	1627	2,151	207	273,1	2,128		210
80	1494	2,342	191	252,3	2,302		174
$\alpha_{40} = 0,0227$ $\alpha_{80} = 0,0216$				$\alpha_0 = 0,0194$ $\alpha_{40} = 0,0221$ $\alpha_{80} = 0,0210$			

Zur Vergleichung der von mir gefundenen Leitfähigkeiten mit den von Hrn. F. Kohlrausch bestimmten stelle ich hier etliche meiner Resultate mit denen des Hrn. Kohlrausch zusammen und zwar von solchen Lösungen, die sich im Salzgehalt nur wenig voneinander unterscheiden.

K.			T.		
	<i>p</i>	<i>l</i>	<i>p</i>	<i>l</i>	
Na ₂ SO ₄	20	1830	20	1824	}
	5	628	4,76	588	
KCl	20	2504	19,3	2456	}
	10	1271	8	1147	
KClO ₃	5	344	3,9	292	
KNO ₃	10	786	9,1	657	
NH ₄ Cl	20	3147	19,9	3107	}
	5	859	4,76	810	
K ₂ SO ₄	5	429	4,76	404	
Na ₂ SO ₄	10	644	7,4	519	}
	5	383	3,7	306	
MgSO ₄	17,3	456	17,3	456	aus NaCl bestimmt.
CuSO ₄	15	395	14,75	385	}
	5	177	5,16	181	
ZnSO ₄	20	439	17,3	425	}
	5	179	5,01	184	
CaCl ₂	30	1550	32	1421	(Max. bei 25 Proc.)
	20	1616	19,2	1579	
	5	601	4,5	567	

Um mich zu überzeugen, ob die von mir gefundenen Zahlen für die Widerstände (oder auch für die Leitfähigkeiten) einer regelmässig verlaufenden Curve angehören, stellte ich für mehrere Lösungen die gefundenen Resultate graphisch dar und fand, dass diese immer sich sehr gut durch eine Curve verbinden lassen.

In der folgenden Tabelle habe ich auch die Werthe $l/m = \lambda$ für die einzelnen Lösungen bei 18° zusammengestellt. Diese λ geben die durchschnittliche Electricitätsmengen an, welche von einem Molecül überführt werden.

	<i>m</i>	<i>l</i>	λ		<i>m</i>	<i>l</i>	λ
NaCl	5,42	2016	372	KClO ₃	0,33	292	885
	3,91	1824	466		0,08	81	1012
	0,84	588	700	KNO ₃	0,95	657	691
KCl	2,93	2456	838		0,20	168	840
	1,13	1147	1015	NH ₄ Cl	3,95	3107	787
	0,33	823	980		0,90	810	900

	<i>m</i>	<i>l</i>	λ		<i>m</i>	<i>l</i>	λ
K_2SO_4	0,565	404	715				
Na_2SO_4	1,11	519	468	$CaCl_2$	7,52	1421	189
	0,54	306	567		4,05	1579	390
$MgSO_4$	3,41	456	134	$CuCl_2$	0,84	567	675
	0,39	124	318		7,62	653	86
$CuSO_4$	2,14	385	180		5,76	838	145
	0,68	181	266		3,25	958	295
$ZnSO_4$	2,57	425	166		1,45	669	461
	0,65	184	283	$CoCl_2$	0,20	175	875
$FeSO_4$	2,83	433	153		6,61	1176	178
	0,67	187	280		3,71	1102	297
					2,32	841	362
					0,43	218	507

Man sieht hieraus, dass diese λ bei fast allen Lösungen mit zunehmender Verdünnung wachsen. Maxima, welche die Leitfähigkeit hinsichtlich des Salzgehaltes (*p*) z. B. bei $CaCl_2$ und $CuCl_2$ zeigt, treten hier nicht auf. Durch Zeichnen einer Curve, wobei *m* als Abscissen und λ als Ordinaten gewählt werden, kann man sich bei $CuCl_2$ überzeugen, dass λ von der ersten bis zur dritten Lösung langsamer zunimmt, als von der dritten zur verdünntesten Lösung.

Resultate.

Chlornatriumlösungen zeigen ein beständiges Anwachsen der Temperaturcoefficienten mit Erhöhung der Temperatur. Bei mittlerem Procentgehalt sind diese Coefficienten am kleinsten. Die Differenzen für je 10° werden von 0° — 40° stetig grösser und bleiben von 40° — 80° nahezu constant. Die Curve für die Leitfähigkeit ist deshalb bei niederen Temperaturen etwas gekrümmt, bei höheren aber nahezu gerade und hat somit eine Aehnlichkeit mit der Löslichkeitscurve von $NaCl$, nur ist sie steiler wie diese. Bei Temperaturen unter 0° zeigt die Curve keine auffallende Aenderung in ihrer Krümmung. Ich machte bei $NaCl$ mehrere Bestimmungen unter 0° , da man aus der Grösse der Gefrierpunktserniedrigungen bei Temperaturen von ca. -10° $NaCl$ mit $2 H_2O$ verbunden in den Lösungen annahm.

Die Temperaturcoefficienten für Chlorkalium sind bei niederen wie bei höheren Temperaturen nahezu constant, mit zunehmender Concentration werden sie etwas kleiner. Die Leitfähigkeitscurve ist also in dem Temperaturintervall

von 20° bis 80° beinahe vollkommen gerade (ähnlich wie die Löslichkeitscurve von KCl), steigt aber weniger steil an als diejenige für NaCl .

Die Lösungen von KClO_3 und KNO_3 zeigen ein ähnliches Verhalten wie die von NaCl . Die Differenzen wachsen bis 40° und blieben von da an nahezu constant; bei verdünnten Lösungen werden die Temperaturcoefficienten etwas grösser.

Auch bei NH_4Cl bleiben die Differenzen nahezu constant, ebenso hat die verdünntere Lösung grössere Temperaturcoefficienten. Dass sich hier keine Unregelmässigkeiten zeigen, ist auffallend, denn NH_4Cl ist bei höheren Temperaturen in der Lösung $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ dissociirt.

Die Lösungen in Tab. I—V (NaCl , KCl , KClO_3 , KNO_3 und NH_4Cl) zeigen also hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen das gleiche Verhalten. Die Temperaturcoefficienten wachsen mit erhöhter Temperatur stetig an oder bleiben nahezu constant. Genannte Salze gelten auch als wasserfrei in ihren Lösungen.

Von den Sulfaten untersuchte ich zunächst das wasserfreie K_2SO_4 . Bei diesem bleiben die Differenzen von 30° an nahezu constant. Auch bei Na_2SO_4 wächst die Leitfähigkeit mit der Temperatur so, dass die Differenzen von 30° an nahezu sich gleich bleiben. Ein auffallender Punkt, wie er sich in der Löslichkeitscurve von Na_2SO_4 bei 33° zeigt, kommt bei der Curve für die Leitfähigkeit nicht zum Vorschein, und dies hat auch bereits Hr. F. Kohlrausch durch seine Untersuchungen an Na_2SO_4 festgestellt. Zum Vergleiche mit meinen Resultaten führe ich hier folgende Zahlen des Hrn. Kohlrausch an:

Er fand die Leitfähigkeit einer Lösung von Na_2SO_4 von 15,37 Proc. Salzgehalt:

bei $15,95^{\circ} = 799$	} Differenz für $22,76^{\circ} = 509$; für 1° durchschnittl. = 22,4,
„ $38,71^{\circ} = 1308$	
„ $80,1^{\circ} = 2302$	
	„ „ $41,39^{\circ} = 994$; „ 1° „ = 24,0.

Meine erste Lösung von Na_2SO_4 hat 7,4 Proc. und zeigt folgende Leitfähigkeiten:

bei $18^{\circ} = 519$	} Differenz für $22^{\circ} = 287$; für 1° durchschnittl. = 13,0,
„ $40^{\circ} = 806$	
„ $80^{\circ} = 1350$	
	„ „ $40^{\circ} = 544$; „ 1° „ = 13,6.

Meine zweite Lösung hat 3,7 Proc. und zeigt folgende Leitfähigkeiten:

bei $18^{\circ}=306$	}	Differenz für $22^{\circ}=170$; für 1° durchschnittl. $=7,7$,
„ $40^{\circ}=476$		
„ $80^{\circ}=797$		
		„ „ $40^{\circ}=321$; „ 1° „ $=8,0$.

Berücksichtigt man den Unterschied in dem Salzgehalte der einzelnen Lösungen, so entsprechen diese Zahlen einander ziemlich gut. (Die Temperaturcoefficienten werden für Na_2SO_4 nach Kohlrausch mit zunehmender Concentration grösser).

Die folgenden Sulfate MgSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 und FeSO_4 (Tab. VIII—XI) zeigen unter sich ein auffallend gleiches Verhalten. Bei allen nehmen die Differenzen bis 30° oder 40° zu und von da an stetig ab. Mit steigender Verdünnung werden die Temperaturcoefficienten kleiner. Diese Salze krystallisiren stets unter Bindung von mehreren Moleculen Krystallwasser aus ihren Lösungen. Es ist anzunehmen, dass bereits in den Lösungen sich Hydrate bilden, welche bei höheren Temperaturen zerfallen.

Die Lösungen von Eisensulfat wurden bei ca. 70° immer trübe.

Bei ZnSO_4 theile ich zur Vergleichung hier diejenigen Zahlen mit, welche von von Beetz¹⁾ gefunden wurden:

Meiner ersten Lösung von Zinksulfat, welche in 100 g der Lösung 17,3 g wasserfreies Salz enthält, entspricht aus den Untersuchungsreihen des Hrn. Beetz jene Lösung am nächsten, welche in 100 g Wasser 21,58 g Salz enthält. Beetz fand für diese folgende Leitfähigkeiten:

bei $18,1^{\circ}=426,6$	}	Differenz für $23,7^{\circ}=237,4$; für 1° durchschnittl. $=10,0$,
„ $41,8^{\circ}=664,0$		
„ $71,8^{\circ}=951,2$		
		„ „ $30,0^{\circ}=287,2$; „ 1° „ $=9,5$.

Ich finde für meine Lösung:

bei $18^{\circ}=425$	}	Differenz für $22^{\circ}=233$; für 1° durchschnittl. $=10,6$,
„ $40^{\circ}=638$		
„ $70^{\circ}=952$		
		„ „ $30^{\circ}=294$; „ 1° „ $=9,8$.

Meiner zweiten ZnSO_4 -Lösung (5,01 Proc.) entspricht die von Beetz am nächsten, welche in 100 g Wasser 7,73 g Salz enthält. Beetz fand:

1) Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

bei 19,9° = 238,2	} Differenz für 21,2° = 113,4; für 1° durchschnittl. = 5,3,
„ 41,1° = 351,6	
„ 78,6° = 518,8	
	„ „ 37,5° = 167,2; „ 1° „ = 4,5.

Ich finde für meine Lösung:

bei 18° = 184	} Differenz für 22° = 89; für 1° durchschnittl. = 4,0,
„ 40° = 273	
„ 70° = 376	
	„ „ 30° = 103; „ 1° „ = 8,4.

Berücksichtigt man hierbei die Verschiedenheit in dem Salzgehalte je zweier miteinander verglichener Lösungen, so stimmen meine Resultate ganz gut mit denen von Beetz überein, die ja bekanntlich auf ganz andere Weise gefunden wurden.

Calciumchloridlösungen (Tab. XII) zeigen ein auffallendes Verhalten hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit, sowohl bei verändertem Salzgehalt, wie bei der Erhöhung der Temperatur.

Die mittlere Lösung (19,2 Proc.) hat die grösste Leitfähigkeit; bei ungefähr 25 Proc. erreicht die Leitfähigkeit ein Maximum (nach F. Kohlrausch). Die bestleitende Lösung hat aber zugleich die kleinsten Temperaturcoefficienten und diese nehmen mit Erhöhung der Temperatur nur wenig zu. Die Differenzen wachsen am raschesten bei den concentrirten Lösungen. Bei keiner Lösung von CaCl_2 tritt ein Sinken der Temperaturcoefficienten mit erhöhter Temperatur ein, trotzdem man CaCl_2 in seinen Lösungen als ein Hydrat von der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ annimmt; wenigstens hat Hr. Rüdorff aus seinen beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen dieses Hydrat berechnet. Das Salz wurde zwar im wasserfreien Zustande gelöst, hierbei fand aber eine grosse Wärmeentwicklung statt, die hauptsächlich von der Bildung eines Hydrates in der Lösung herrühren mag. Jedenfalls beginnt die Absonderung des Krystallwassers von den Salz-moleculen hier schon bei niedrigen Temperaturen. Hr. Etard¹⁾ nimmt nach seinen Beobachtungen über die Löslichkeit von CaCl_2 an, dass die Zersetzung von $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bereits zwischen 6°—40° vor sich geht. Ausserdem sind namentlich

1) Etard, Compt. rend. 98. p. 1432. 1884; Beibl. 8. p. 801.

concentrirte Calciumchloridlösungen sehr zähflüssig. Durch die Wärme wird diese Zähigkeit bedeutend vermindert, und dies mag mit die Ursache sein, dass die Temperaturcoëfficienten verhältnissmässig rasch anwachsen.

Tabelle XIII_a enthält die Resultate für fünf Kupferchloridlösungen. Diese sind für meine Untersuchungen am wichtigsten, da sie bei Veränderung der Temperatur oder der Concentration charakteristische Farbenwechsel zeigen, als deren Ursachen Veränderungen in dem Krystallwassergehalt gelten. Die Leitfähigkeit erreicht bei der dritten Lösung, welche 18,2 Proc. Salz enthält, ein Maximum. Die Lösung ist noch dadurch ausgezeichnet, dass ihre Temperaturcoëfficienten am kleinsten sind (wie bei CaCl_2); bei den concentrirteren wie verdünnteren Lösungen werden sie allmählich grösser. Hinsichtlich ihrer Farbe steht die dritte Lösung an der Grenze zwischen grün und blau; sie bildet sonach den Uebergang von den concentrirten grünen Lösungen zu den verdünnten blauen. Bei allen Lösungen wachsen die Temperaturcoëfficienten von 0° — 40° und fallen dann allmählich. Diese Zunahme ist bei der dritten bestleitenden Lösung am kleinsten, wird aber von hier aus sowohl gegen die concentrirteren wie verdünnteren Lösungen hin grösser. Dagegen ist die Abnahme der Coëfficienten von 40° — 80° bei der dritten Lösung am grössten und wird von dieser ausgehend nach beiden Seiten geringer.

Nachstehende Tabelle zeigt die Leitfähigkeiten der fünf Lösungen bei 18° , ihre Temperaturcoëfficienten etwa bei 0° , 40° und 80° , sowie die Zunahme derselben zwischen 0° — 40° und deren Abnahme von 40° — 80° .

	p	l_{18}	α_0	Zunahme von 0° — 40°	α_{40}	Abnahme v. 40° — 80°	α_{80}
1.	35,2	653	0,0232	38	0,0270	4	0,0266
2.	28,7	838	200	26	226	17	209
3.	18,2	958	184	10	194	26	168
4.	9,0	669	186	14	200	24	176
5.	1,35	175	197	32	220	14	215

Ich beobachtete bei allen Lösungen während der Untersuchungen einen Farbenwechsel, der allmählich zwischen

40° und 50° eintrat, also zu gleicher Zeit wie das Fallen der Temperaturcoefficienten. Auch erwärmte ich Proben von den Lösungen in Reagenzgläsern und beobachtete die Temperaturen, bei denen Farbenänderungen sich zeigten. Die grünen Lösungen wurden über 40° gelb, die blauen bei derselben Temperatur grün und bei 80° mehr oder weniger glänzend olivfarben. Da der Farbenwechsel und das Fallen der Temperaturcoefficienten bei allen Lösungen bei der nämlichen Temperatur eintritt, so ist die Annahme wohl gerechtfertigt, dass beide Erscheinungen Folgen derselben Ursache sind — nämlich Folgen einer Veränderung in der Constitution der Lösungen bei erhöhter Temperatur. Die Farbenänderung ist wohl sicher Folge des Verlustes an Krystallwasser, also wird die Abnahme des Krystallwassergehaltes wohl auch das verminderte Anwachsen der Leitfähigkeit bedingen.

Dass die dritte Lösung die grösste Leitfähigkeit hat, lässt sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass in ihr die Salzmoecüle mit einer grösseren Menge von Krystallwassermolecülen verbunden sind, als in den beiden concentrirteren Lösungen. Man nimmt ja überhaupt an, dass in verdünnten Lösungen Kupferchlorid mehr Krystallwasser enthalte, als in concentrirten, schon wegen des Unterschiedes in der Farbe. Hr. Rüdorff nimmt bezüglich der Gefrierpunktserniedrigungen $\text{CuCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ in Lösungen an, die bis 16—20 Proc. Salz enthalten, bei concentrirteren dagegen $\text{CuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die dritte Lösung enthält 18,2 Proc. und steht somit an der Grenze der ersteren. Die grössere Leitfähigkeit dieser Lösung gegenüber den beiden concentrirteren kann nun daher rühren, dass sie die grösste Menge gebundener Wassermolecüle enthält.

Das verhältnissmässig langsame Anwachsen der Leitfähigkeit zwischen 0° und 40° bei der dritten Lösung gegenüber den concentrirteren und verdünnteren Lösungen mag darin seinen Grund haben, dass die Geschwindigkeit der mit so vielen Wassermolecülen beladenen Salzmoecüle durch die Erwärmung nicht so stark vergrössert wird, wie bei den concentrirteren, aber wasserärmeren Lösungen, und dass gegenüber den verdünnteren, aber wasserreichen Lösungen bei der dritten Lösung die Reibung der Salzmoecüle eine

grössere ist. Da also nach dieser Annahme die dritte Lösung relativ das meiste Krystallwasser enthält und dieses die erhöhte Leitfähigkeit bedingt, so müssen bei dieser Lösung durch den Verlust an Krystallwasser auch die Coëfficienten von 40° an verhältnissmässig am meisten sinken; auch mag die Entwässerung hier, wenn auch nicht rascher, so doch ausgiebiger erfolgen.

Durch Zusatz von Chlornatrium oder Chlorkalium tritt der Farbenwechsel, also auch die Abspaltung des Krystallwassers schon bei niedrigeren Temperaturen und intensiver ein. Durch Zusatz von NaCl werden die Temperaturcoëfficienten grösser; die Differenzen fallen auch bei diesen Mischungen von 40° an, doch nicht in demselben Maasse, wie bei der reinen Kupferchloridlösung und um so weniger, je mehr NaCl zugesetzt wird. Trotzdem also die Entwässerung hier früher beginnt, tritt ein Sinken der Temperaturcoëfficienten nicht früher und noch dazu in geringerem Maasse ein. Der Grund hiervon liegt in dem Anwachsen der Coëfficienten bei Chlornatrium. Folgende Zahlen mögen dies veranschaulichen:

	CuCl ₂ (9 Proc.)	NaCl (4,76 Proc.)	CuCl ₂ (9 Proc.) + NaCl (4,4 g)	CuCl ₂ (9 Proc.) + NaCl (8,8 g)
" ₄₀	200	234	207	212
" ₈₀	176	244	195	206
	} -24	} +10	} -12	} -6

Durch geringen Zusatz von Chlorkalium werden zwar die Temperaturcoëfficienten etwas grösser, doch nehmen sie mit zunehmendem Gehalt von KCl ab, wie es auch bei reinen Chlorkaliumlösungen der Fall ist. Bei höheren Temperaturen verhalten sich die Coëfficienten ähnlich wie bei Zusatz von NaCl; je mehr KCl der Kupferchloridlösung zugesetzt wird, desto geringer ist die Abnahme derselben von 40°—80°.

Um sicher zu sein, dass der Verlauf der Leitfähigkeit der Kupferchloridlösungen bei höheren Temperaturen keine wesentliche Aenderung erleidet, mag das Salz sauer oder basisch sein, versetzte ich eine Kupferchloridlösung mit Salzsäure und eine andere mit Kupferoxydhydrat. Das Verhalten der Temperaturcoëfficienten wurde dadurch nicht geändert.

Die Salzsäure wirkt stark wasserentziehend, von 40° an werden die Differenzen etwas kleiner.

Die vier untersuchten Cobaltchloridlösungen sind durchgehends roth; die concentrirteren dunkelroth, die verdünnteren hellroth. Bei hohen Temperaturen (über 100°) werden diese Lösungen blau infolge des Verlustes ihres Krystallwassers. Bei 80° zeigen nur die concentrirteren geringe Farbenänderung. Dementsprechend sinken die Temperaturcoëfficienten bei den höheren Temperaturen nur sehr wenig, bei den verdünnteren Lösungen bleiben sie von 40° an nahezu constant. Von der concentrirten Lösung ausgehend, werden die Coëfficienten anfangs etwas kleiner, nehmen aber bei steigender Verdünnung wieder zu. Obwohl die erste und zweite Lösung im Salzgehalt um 9 Proc. voneinander verschieden sind, ist doch der Unterschied in ihren Leitfähigkeiten nur sehr gering. Möglicherweise könnte dazwischen ein Maximum, wenn auch nur von geringer Erhebung, liegen.

Durch Zusatz von NaCl und KCl tritt die blaue Farbe schon bei verhältnissmässig niederen Temperaturen auf. Hr. Kallir¹⁾ hat den Gang der Entwässerung bei Lösungen von Cobaltchlorid, die mit Chlornatrium versetzt sind, mittelst Lichtabsorption der Lösung untersucht und gefunden, dass für alle derartigen Lösungen und für jeden beliebigen Kochsalzgehalt der Verlauf der Entwässerung wesentlich derselbe ist. Das Variiren des Kochsalzgehaltes bewirkt blos ein Verschieben des Temperaturintervalles, innerhalb dessen die Entwässerung vor sich geht, und zwar beginnt die Entwässerung bei um so niedrigeren Temperaturen, je grösser der Gehalt an Kochsalz ist. Je mehr NaCl zugesetzt wird, desto grösser werden die Coëfficienten und desto weniger fallen sie bei höheren Temperaturen. Die zweite mit NaCl versetzte Lösung war bereits bei 40° blau.

Chlorkalium wirkt ebenso wie Chlornatrium, nur in geringerem Maasse; durch erhöhten Zusatz von KCl werden aber die Temperaturcoëfficienten etwas kleiner.

Die drei untersuchten Doppelsalze: Kaliumkupfersulfat,

1) Kallir, Wied. Ann. 31. p. 101. 1887.

Kaliumzinksulfat und Kaliumkupferchlorid zeigen gleiches Verhalten. Mit zunehmender Verdünnung werden die Coëfficienten grösser und fallen bei höheren Temperaturen.

Diese Doppelsalze sind jedenfalls in Wasser dissociirt. Zerfällt bei höheren Temperaturen das Doppelsalz in seine Componenten, dann wird das Kaliumsalz Wasser binden und deshalb eine raschere Entwässerung der anderen Salzmoecüle (CuSO_4 , ZnSO_4 , CuCl_2) herbeiführen.

Auf Grund dieser aus meinen Versuchen gewonnenen Resultate glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu dürfen:

Die Salze sind in ihren Lösungen theils als Hydrate, theils wasserfrei enthalten. Mit höheren Temperaturen nimmt der Krystallwassergehalt allmählich ab. Auch mit der Concentration kann die Zahl der den Salzmoecülen anhaftenden Wassermolecüle eine verschiedene sein.

Demnach wirkt das Krystallwasser beeinflussend auf die electrische Leitfähigkeit von Lösungen.

Wenn die Lösungen eines Salzes bei einem gewissen Procentgehalt ein Maximum der Leitfähigkeit und gleichzeitig ein Minimum der Temperaturcoëfficienten zeigen (wie bei CaCl_2 und CuCl_2), so kann dies darin seinen Grund haben, dass bei weiterer Concentration relativ weniger Hydratwasser vorhanden ist.

Salze, welche wasserfrei in ihren Lösungen enthalten sind, haben Temperaturcoëfficienten, die mit Erhöhung der Temperatur immer anwachsen oder von einer bestimmten Stelle an constant bleiben; Salze dagegen, welche als Hydrate in ihren Lösungen vorkommen, zeigen zwar beim Erwärmen anfangs ein beschleunigtes Anwachsen der Leitfähigkeit, sobald aber mit zunehmender Temperatur die Wassermolecüle von den Salzmoecülen sich abspalten, beginnen die Temperaturcoëfficienten zu sinken. Die Curve der Leitfähigkeit enthält also in diesem Falle einen Wendepunkt.

Letztere Erscheinung tritt jedoch beim Calciumchlorid¹⁾ nicht ein, obwohl dieses ebenfalls als Hydrat in seinen Lösungen gilt. Bei diesem vollzieht sich der Entwässerungs-

1) Das Natriumsulfat ist wohl nicht als Hydrat mit $10\text{H}_2\text{O}$ in der Lösung enthalten.

process jedenfalls schon bei niedrigen Temperaturen. Bei den Calciumchloridlösungen wird durch die Wärme die Zähigkeit der Lösungen, die namentlich bei den concentrirten gross ist, bedeutend vermindert, was schon aus der Grösse der Temperaturcoefficienten und deren raschen Anwachsen zu schliessen ist; dadurch kann sehr wohl der Einfluss der Deshydration verdeckt werden.

Ich glaube, dass wenn man die von mir beobachteten Thatsachen vom Standpunkte der neuen (Dissociations-) Theorie erklären wollte, man ohne Berücksichtigung des Einflusses des Krystallwassers auf grosse Schwierigkeiten stossen würde.

Hr. Arrhenius erklärt das von ihm beobachtete Auftreten von negativen Temperaturcoefficienten bei Phosphorsäure (bei 75°) durch eine Abnahme der Zahl der leitenden Molecüle mit zunehmender Temperatur.

Hr. Arrhenius¹⁾ sagt:

„Wenn von einem Electrolyten eine ganz bestimmte und von der Temperatur unabhängige Anzahl von Molecülen leitend wäre, so kann man nur folgende beide Gründe der Aenderung der Leitfähigkeit anerkennen. 1. Die leitenden Molecüle (Ionen) bleiben nicht nur in Anzahl, sondern auch in Zusammensetzung durch die Temperaturänderung unverändert. Dann muss die Reibung der Ionen nach aller Erfahrung abnehmen, also die Leitfähigkeit zunehmen. 2) Die leitenden Molecüle könnten aus Hydraten bestehen und die Zunahme der Temperatur eine Aenderung nicht der Anzahl, sondern der Zusammensetzung der Ionen hervorrufen. Alle bisherigen Versuche lassen sich nur so deuten, dass die Zusammensetzung der Hydrate mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Die leitenden Molecüle müssten also unter dieser Voraussetzung Wasser abspalten, d. h. die Anzahl der darin enthaltenen Atome bei höherer Temperatur vermindern. In diesem Falle würde die Reibung der Ionen noch aus diesem zweiten Grunde abnehmen. Ebenso würde es gehen, wenn man annehmen würde, dass die leitenden Molecüle andere nichtleitende Molecüle angelagert hätten. Es gibt

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. (1) p. 115. 1889.

also keinen anderen Ausweg, als anzunehmen, dass die Anzahl der leitenden Molecüle mit steigender Temperatur vermindert wird, d. h. dass einige Molecüle leitend, andere nichtleitend sind, was als Ausgangspunkt für die Dissociationstheorie gedient hat.“

Soweit uns bis jetzt bekannt ist und auch wohl a priori höchst wahrscheinlich ist, kann die Dissociation im eigentlichen Sinne des Wortes, d. h. der Zerfall eines Molecüles in seine Atome, mit steigender Temperatur nur wachsen, indem die zugeführte Wärme eine Arbeit entgegen den anziehenden Kräften, welche die Verbindung zusammenhalten, leistet, und mit solchen haben wir es bei dem Zerfall in den Ionen zu thun; ganz anders ist es, wenn chemische Reactionen zwischen den gelösten Theilen und dem Lösungsmittel eintreten.¹⁾

Hr. Kranhals folgert aus seinen Versuchen, dass die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur weniger von einer Vermehrung der Dissociation, als von einer Verminderung der inneren Reibung herrührt. Auch findet er ganz andere Werthe für die electriche Dissociationswärme, wie Hr. Arrhenius.

Die Abspaltung der Krystallwassermolecüle bei höherer Temperatur kann das Wachsen der electriche Leitfähigkeit verzögern, weil die gebundenen Wassermolecüle zuvor mit den Ionen wanderten und vielleicht auch an der Electricitätsleitung theilnahmen, während sie nach der Entwässerung zum Lösungswasser übertreten und so für die wandernden Ionen durch die mit ihnen stattfindenden Zusammenstöße neue Bewegungshindernisse sind.

Das auffallende Verhalten der Kupferchloridlösungen, welche beim Uebergang von verdünnten zu concentrirten Lösungen einen Farbenwechsel von blau in grün und ein mit diesem Uebergang zusammenfallendes Maximum der Leit-

1) Die von Hrn. Arrhenius als Beispiel einer Dissociation mit Wärmeentwicklung aufgeführte Umsetzung von Ozon in Sauerstoff ist keine Dissociation im engeren Sinne des Wortes wie diejenige der Salzmolecüle in ihre Ionen, sondern entspricht dem thermischen Process $-2(O_3) + 3(O_2)$.

fähigkeit zeigen, bei welchen ferner auch mit zunehmender Temperatur ein analoger Farbenwechsel und gleichzeitig ein Wendepunkt in der Leitfähigkeitscurve sich zeigt, ist wahrscheinlicher eine Folge von Hydratbildungen in der Lösung, als eine solche von Dissociationsänderungen und lässt sich jedenfalls leichter durch Annahme der ersteren, wie unter Zugrundelegung der letzteren erklären.

Am Schlusse meiner Arbeit möchte ich neben dem Danke, welchen ich Hrn. Prof. E. Wiedemann zolle, auch Hrn. Rect. Füchtbauer für Ueberlassung von Apparaten etc. den besten Dank aussprechen.

Nürnberg, Wintersemester 1889/90.

VII. *Versuche über die Quermagnetisirung dünner Stahllamellen; von Wilhelm Donle.*

(Aus dem physikalischen Institut der Universität München.)

Behufs Ausführung eines anderen Versuches wollte ich mir einen möglichst leichten Magnetspiegel herstellen, in welchem die magnetischen Axen senkrecht zur grössten Flächenausdehnung gelagert sein sollten. Aus Uhrfederstahl von etwa 0,25 mm Dicke geschnittene quadratische Lamellen von 15 — 20 mm Seitenlänge wurden deshalb zwischen die rechteckigen Polschuhe eines kräftigen Ruhmkorff'schen Electromagneten so gebracht, dass bei der Magnetisirung die Mehrzahl der zwischen den Polschuhen verlaufenden Kraftlinien senkrecht zur Fläche der Lamelle, also in Richtung ihrer Dickenausdehnung, durch die Stahlplatte hindurch-  treten mussten. [Nebensiehende Figur gibt einen wohl ohne weiteres verständlichen Grundriss der Anordnung.]

Es unterlag bei der Stärke der verwendeten magnetisirenden Kräfte keinem Zweifel, dass während der Magnetisirung die Axen der Molecularmagnete, abgesehen von der wohl etwas abweichenden Richtung an den Rändern, wirklich senkrecht zu den Flächen der Stahlscheiben gerichtet waren. Da die Flächen der Lamelle fast ihrer gesammten Ausdehnung nach rein nord-, resp. südpolär hätten sein müssen, so war zu erwarten, dass die Platte bei Aufhängung an einem Coconfaden sich mit ihren Endflächen senkrecht zum magnetischen Meridian einstellte. Da diese Erwartung in keinem Falle bestätigt wurde, sondern die Lamellen sich vielmehr sehr energisch mit ihren Flächen parallel der magnetischen Meridianebene einstellten, so veranlasste mich dieses merkwürdige Verhalten zu weiterem experimentellen Studium, um so mehr, als ich diese Erscheinung, ausser nach langem Suchen bei Faraday¹⁾, nirgends erwähnt fand. Dieser sagt nämlich: „Versuche, Magnete herzustellen, die einem Schraubendraht oder einer flachen Spirale ähnlich waren.

1) Faraday, Exp. Unters., deutsch von Kalischer, 2. p. 131.

blieben erfolglos,“ und weiter unten: „Alle Versuche, eine kreisförmige Stahlscheibe so zu magnetisiren, dass sie den einen Pol im Mittelpunkt der einen Seite und den anderen im Mittelpunkte der Gegenseite habe, um so die flache Spirale nachzuahmen, schlugen fehl; ich erreichte nichts weiter, als eine unregelmässige Vertheilung des Magnetismus.“

Bei allen übrigen Versuchen über die Abhängigkeit der Magnetisirung von der Form der Magnete¹⁾ kamen Stahlstäbe von beträchtlichen Längsdimensionen im Vergleich mit den Querschnittsdimensionen zur Verwendung, und wirkte die magnetisirende Kraft stets in der Richtung der Längsdimensionen ein. Dies gilt auch für die Versuche von Lamont²⁾ über die Magnetisirung von dünnen Lamellen, sowie von denen Jamin's.³⁾ Ebenso war bei Duter's⁴⁾ Untersuchungen über die magnetische Vertheilung auf kreisförmigen und elliptischen Stahlplatten die magnetisirende Kraft parallel der grössten Längenausdehnung gerichtet.

Die unter dem Namen „Transversalmagnetismus“ bekannte Erscheinung⁵⁾, bei welcher unter Einwirkung eines starken electrischen Stromes die Axen der magnetischen Molecüle senkrecht zur Stromrichtung gerichtet werden, deckt sich nicht mit der von mir angewandten Art der Magnetisirung. Ebensowenig sind die von Lamont⁶⁾ unter dem gleichen Namen aufgeführten Erscheinungen in dünnen Stahlplatten hierher zu zählen, da in diesem Falle magnetisirende Kräfte von verschiedener Richtung nacheinander zur Wirksamkeit gebracht werden, z. B. in Richtung der Diagonalen der Lamelle.

Um eine Verwechselung mit diesen Erscheinungen zu vermeiden, habe ich daher für die von mir versuchte Magnetisirung den Namen „Quermagnetisirung“ gewählt.

1) Bezüglich der ausgedehnten Literatur über diesen Gegenstand darf wohl auf das erschöpfende Werk: G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität 3, verwiesen werden.

2) Lamont, Handbuch des Magnetismus p. 121.

3) Jamin, Journ. de phys. 5. p. 73. 1876.

4) E. Duter, Beibl. 1. p. 195. 1877.

5) G. Wiedemann, Lehre v. d. Electricität 3. p. 614. 627 und insbesondere p. 456 ff.

6) Lamont, Handbuch des Magnetismus p. 348.

Es braucht wohl nicht näher auseinandergesetzt werden, dass die Magnetisirung der dünnen Stahlscheiben mit allen nur erdenklichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wurde. Insbesondere wurde bei Entfernung der Polschuhe darauf geachtet, dass dies stets in einer zur Fläche der Lamelle senkrechten Richtung geschah, um Aenderungen in der magnetischen Vertheilung zu vermeiden. Um alle secundären Einflüsse möglichst zu verringern, benützte ich schliesslich zur Magnetisirung zwei dicke Stromspulen von je 7950 bis 8000 qcm Windungsfläche. Jede Spule war von einem ohne Umspinnung 1,4 mm dicken Kupferdraht in 25 Lagen nebeneinander und 12 Lagen übereinander gewickelt. Der innere Durchmesser war 30 mm, der äussere 72 mm. Die Spulen wurden theils ohne, theils mit einem Kern von etwa 1 mm dicken weichen Eisendrahten verwendet. Die kreisförmigen Endflächen der Eisendrahtbündel hatten ca. 25 mm Durchmesser. Ausserdem wurden bei der Magnetisirung mit den Drahtbündeln in den Spulen die Stahllamellen zwischen zwei cylindrische Kerne von weichem Eisen von 25 mm Länge und 22 mm Durchmesser der Grundflächen gebracht und alles auf einem, entsprechend mit Falzleisten versehenen Brett so angeordnet, dass die Spulen nach Unterbrechung des Stromes in einer zur Lamellenfläche senkrechten Richtung leicht genügend weit entfernt werden konnten.

Zur Magnetisirung wurde der Strom einer Dynamomaschine benützt; die Stromstärke betrug 13—15 Amp., so dass bei Anwendung der Spulen ohne Kern sich das electromagnetische Moment zu etwa 20000 — 24000 [$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1}$] berechnet. Um eine anomale Magnetisirung zu vermeiden, wurde die Stromintensität durch Einschalten von Widerständen allmählich verringert¹⁾ und schliesslich gewartet, bis nach Ausschalten des Treibriemens vom Motor die Dynamomaschine von selbst zur Ruhe kam. Dann erst wurden die Stahlscheiben aus den Spulen oder in der angegebenen Weise zwischen den cylindrischen Eisenkernen herausgenommen.

Vielfache Versuche überzeugten mich, dass die Anwendung der Eisenkerne unter sonst gleichen Umständen ganz dieselbe

1) von Waltenhofen, Pogg. Ann. 120. p. 650. 1863, auch G. Wiedemann, Lehre von der Electricität 4. p. 273.

magnetische Vertheilung lieferte, wie bei Magnetisirung durch die Spulen allein; nur waren selbstverständlich die erhaltenen Magnete im letzteren Falle beträchtlich schwächer. Ein Blick auf die Figuren 2 und 3, welche bei Anwendung der Spulen ohne Kern erhalten wurden, zeigt dies sofort; die Anhäufung der Eisenfeilspähne ist eine beträchtlich geringere.

Die zahlreichen untersuchten Stahlscheiben waren theils quadratisch von 10 — 20 mm Seitenlänge, theils rechteckig von verschiedenen Längs- und Breitendimensionen, theils kreisförmig. Dieselben wurden entweder aus breiten Uhrfedern von 0,25 — 0,3 mm Dicke oder aus Stahlblech von 0,35 mm Dicke ausgeschnitten und theils unmittelbar zur Magnetisirung verwendet — der Stahl war etwas angelassen und zeigte die blaue Anlauffarbe — oder zuvor gehärtet.

Da Intensitätsmessungen an verschiedenen Punkten wegen der Kleinheit der Scheiben nicht leicht ausführbar waren und es mir überhaupt nur darauf ankam, ein Bild über die Vertheilung des Magnetismus zu gewinnen, so wurden die Scheiben zunächst längs verschiedener Durchmesser an einem Coconfaden in einem Gehäuse aufgehängt, und dadurch ihre Stellung zum magnetischen Meridian festgestellt. Sodann wurden dieselben unter Zwischenschaltung eines dünnen Papierblattes mit Eisenfeilen bestreut und die durch die Anordnung der Eisentheilchen als Pole gekennzeichneten Stellen mittelst einer sehr kleinen Magnetonadel (4 mm Länge) auf die Art ihrer Magnetisirung untersucht. Behufs Fixirung einer Reihe besonders charakteristischer Polfiguren habe ich mit bestem Erfolg die Eisenfeile direct auf lichtempfindliches Papier (Obernetterpapier) aufgestreut und dieses bis zur Schwärzung der nichtbestreuten Theile belichtet.¹⁾ Die so erhaltenen Bilder, welche die magnetischen Curven hell auf dunklem Grunde zeigen, wurden dann auf die gewöhnliche Weise vergoldet und fixirt.²⁾

1) Diese Art der Fixirung magnetischer Bilder ist bei schwacher Magnetisirung jedenfalls den zahlreichen übrigen Fixirungsmethoden durch Besprühen mit Lösungen etc. vorzuziehen; cf. Müller-Pouillet, Lehrbuch 3. p. 90. 9. Aufl. u. Beibl. 14. p. 303. 1890.

2) Die im Text gegebenen Figuren sind von den Originalen in verkleinertem Maassstabe [$\frac{1}{3}$ linear] auf Holz photographirt und dann geschnitten, sie sind also getreue Copieen der Originale.

Als übereinstimmendes Resultat ergab sich für sämtliche mit quadratischen und rechteckigen Lamellen aus Uhrfederstahl und Stahlblech angestellten Versuche, dass die beabsichtigte Quermagnetisirung nicht ausführbar ist.

Die Lamellen stellten sich alle mit ihrer Fläche, je nach der Art der Aufhängung mehr oder weniger energisch, in die Ebene des magnetischen Meridians ein und waren so nach Längsmagnete und nicht, wie die Versuchsanordnung beim Magnetisiren erwarten liess, Quermagnete geworden. Die Vertheilung des Magnetismus war jedoch, mit Ausnahme der aus Stahlblech gewonnenen Scheiben, ziemlich unregelmässig. Doch waren an mindestens zwei Ecken ausgesprochene Polfiguren erkenntlich (Fig. 1), wenn auch von etwas ver-

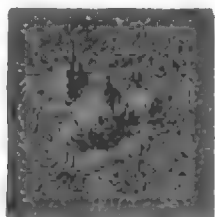


Fig. 1.

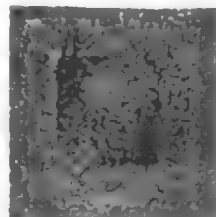


Fig. 2.

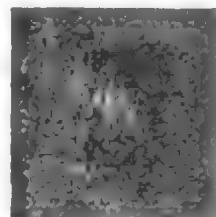


Fig. 3.

schiedener Ausdehnung; die übrigen Pole sind dagegen durchweg ungleichartig gestaltet und gelagert. Eine Gleichartigkeit der magnetischen Vertheilung in Abhängigkeit von der Zugrichtung der verwendeten Uhrfedern liess sich nicht mit Sicherheit erkennen. Ausgezeichnet regelmässige Resultate lieferten dagegen alle aus dem erwähnten Stahlblech gewonnenen Scheiben und *die resultirende magnetische Vertheilung lieferte ein Bild, wie wenn die magnetisirende Kraft bei den quadratischen Lamellen in Richtung einer Diagonale, bei den rechteckigen in Richtung der längeren Kante eingewirkt hätte.* Die Figuren 2 und 3, welche überdies, wie schon erwähnt, ohne Anwendung eines Eisenkerns in den Stromspulen erhalten wurden, zeigen dies auf das deutlichste. Die Verwendung von Eisenkernen lieferte bezüglich der Vertheilung das gleiche Resultat, nur waren die erhaltenen Magnete viel kräftiger; von einer Beigabe weiterer Figuren wurde daher, wegen der noch folgenden Versuche, Abstand genommen. Gleichzeitig beweisen die Figuren 1—3, *dass Ungleichheiten in der Structur auf die schliessliche Vertheilung des Magnetismus*

einen sehr bedeutenden Einfluss ausüben und dass in dem verwendeten Stahlblech jedenfalls ein Material von ausgezeichneter Gleichartigkeit vorlag. Als Beweis hierfür möge noch angefügt werden, dass gehärtete Scheiben (Glühen bis zur hellen Rotgluth und Ablöschen in kaltem Wasser) vom gleichen Stahlblech durchweg ähnliche Unregelmässigkeiten wie Fig. 1 aufwiesen. Berücksichtigt man, dass bei einem solchen Härtingsverfahren nie alle Theile der Scheibe gleichzeitig und gleich stark abgekühlt werden, so ist das mit den gehärteten Scheiben erhaltene Resultat ohne weiteres verständlich.

Ziemlich regelmässige Resultate lieferten auch mehrere 0,1—0,2 mm dicke quadratische Platten von galvanischem Eisen, welche nach v. Beetz¹⁾ einen sehr bedeutenden remanenten Magnetismus behalten; doch waren wohl hier Umlagerungen in der Vertheilung beim Entfernen der Lamellen aus dem Magnetfeld zwischen den Schenkeln eines Hufeisenmagnets nicht völlig ausgeschlossen. Merkwürdig ist noch das folgende Resultat: Aus 80 quadratischen Lamellen von 10 mm Seite und 0,25 mm Dicke wurde durch Aufeinander-schichten und Einsetzen in eine passende Holzrinne eine Säule von dem angegebenen Querschnitt und etwa 25 mm Länge aufgebaut und dieselbe sodann ihrer Längsrichtung nach, also senkrecht zu den quadratischen Flächen der einzelnen Lamellen, wie sonst magnetisirt. Die Bestreuung mit Eisenfeile ergab auf allen Seitenflächen, sowie an beiden quadratischen Endflächen eine vollkommen regelmässige Magnetisirung, wie bei einem massiven parallelepipedischen Stabmagnet. Nach und nach wurden dann die Lamellen in einer zu ihren Flächen senkrechten Richtung entfernt und einzelne beliebige, sowie der Rest der Säule besonders untersucht. Die abgehobenen Lamellen zeigten alle eine magnetische Vertheilung ähnlich, wie die in Fig. 1 abgebildete; keine einzige zeigte die entgegengesetzten Pole in den quadratischen Flächen. Für die durch Abheben von Lamellen immer kürzer gemachte Säule traten Unregelmässigkeiten in der magnetischen Vertheilung ein, sobald die Säule nur mehr etwa 5 mm hoch war.

1) v. Beetz, Pogg. Ann. 152. p. 484. 1874.

Vorstehenden Ergebnissen gegenüber ist der Einwand möglich, dass die bei allen diesen Lamellen auftretende aussergewöhnliche Anordnung der Pole lediglich dadurch hervorgerufen sein konnte, dass infolge ihrer Herstellung durch Walzen eine bestimmte, den grossen Flächen parallele Anordnung der magnetischen Molecüle von vornherein begünstigt war, um so mehr, als die Structur der verwendeten Stahlsorte einen beträchtlichen Einfluss auf die schliessliche Anordnung der Pole erkennen liess. Ich verschaffte mir daher eine Anzahl von Scheiben verschiedener Dicke, welche von runden Stahlstangen abgedreht waren. Uebt die Zugrichtung beim Stahl überhaupt einen Einfluss in dem ange deuteten Sinne aus, so konnte dieselbe bei derartig hergestellten Scheiben nur das Auftreten der gewünschten Quermagnetisirung begünstigen. Um auch noch den Einfluss der Dicke verfolgen zu können, wurden Stahlcylinder (Durchmesser der Grundflächen 22 mm) von bezw. 1, 3, 5, 10, 15 und 20 mm Achsenlänge (Höhe) untersucht und zwar bestand eine Serie aus Bessemerstahl, die andere aus gutem Werkzeugstahl. Ersterer ist ziemlich weich und hat feines Korn, der Werkzeugstahl ist dagegen sehr hart und hat grobes Korn. Sämmtliche Stücke waren sorgfältig gehärtet worden. Schliesslich verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. M. Th. Edelmann in München eine Serie von bezw. 1, 3, 5, 10 mm dicken Stahlcylindern von gleichem Durchmesser der Grundflächen wie die vorerwähnten und ebenfalls von einer runden Stange herrührend. Dieselben waren aus bestem Manganstahl, wie solcher in Hrn. Dr. Edelmann's physikalisch-mechanischer Werkstätte für magnetische Zwecke zur Verwendung kommt. Es möge daher gestattet sein, genanntem Herrn auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Es wird wohl hier genügen, von den zahlreich angefertigten magnetischen Figuren einige besonders charakteristische herauszugreifen und in der Figurentafel zusammenzustellen.

Dass alle dickeren Stahlcylinder, deren Höhe 10 mm und mehr betrug, eine vollständig regelmässige Magnetisirung in der Richtung der Axe angenommen hatten, zeigt z. B.

die Polfigur No. 4 für den 10 mm langen Cylinder aus Manganstahl. Dieselbe unterscheidet sich in keiner Weise von der Polfigur eines gewöhnlichen runden Stabmagnets; demgemäss stellte sich auch die Axe des Cylinders in den magnetischen Meridian ein. Ferner bewies das Verhalten einer kleinen, längs einer Mantellinie hingeführten Magnetnadel, sowie das durch Bestreuen mit Eisenfeile für eine Mantellinie erhaltene Bild mit Sicherheit, dass die Cylinder von 10 mm Axenlänge und darüber durchaus regelmässig längs der Axe zur einen Hälfte nord-, zur andern südpolar magnetisirt waren und dass die Mitte der Indifferenzzone dem mittleren Querschnitt entsprach. Es beweist dies zugleich noch, dass sicherlich auch bei den Cylindern von geringerer Höhe die Axen der Molecularmagnete während der Magnetisirung senkrecht zu den Grundflächen gerichtet waren, um so mehr, als die richtende Kraft wegen der grösseren Annäherung der entgegengesetzten Pole der Electromagnete mit Abnahme der Höhe der Cylinder beträchtlich zunehmen musste.

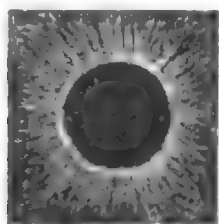


Fig. 4.

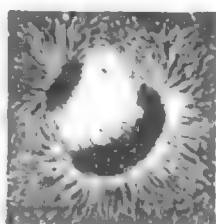


Fig. 5.

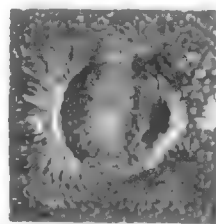


Fig. 6.

Bei den 5 mm hohen Cylindern ist dagegen die resultirende magnetische Axe schon mehr oder weniger gegen die Cylinderaxe geneigt, sodass letztere schon ziemlich beträchtliche Winkel (bis etwa 30°) mit der Richtung des magnetischen Meridians bildet. In der That zeigt auch die Bestreuung mit Feilspähnen auf beiden Endflächen eine deutliche Verschiebung der magnetischen Pole an; Fig. 5 und 6 geben die Bilder für den 5 mm hohen Cylinder aus Bessemerstahl. In Fig. 5 ist die grössere Polfläche süd-, die kleinere nordmagnetisch, in Fig. 6 ist dieses Verhältniss gerade umgekehrt, auch ist die magnetische Vertheilung nicht so regelmässig wie auf der andern Seite. Man erkennt hieraus unmittelbar, dass bei solcher Anordnung der Polaritäten die Mehrzahl der magnetischen Molecülaxen gegen die Cylinder-

axen beträchtlich geneigt sein müssen. Bei den zwei anderen Stahlsorten ist die Verschiebung der Polflächen im wesentlichen analog, jedoch weniger stark, am geringsten bei Man-
ganstahl.

Bei den nur 3 mm hohen Scheiben bilden die Axen der Molecularmagnete nur mehr kleine Winkel mit den Basisflächen, wie die Figuren 7 und 8 deutlich zeigen, welche bei Bessemerstahl erhalten wurden. Dieselben geben das magnetische Bild von Grund- und Deckfläche der Scheibe, und zwar ist in beiden Bildern der dreieckige Pol Südpol, der halbmondförmige Nordpol. Die Bilder von Grund- und Deckfläche unterscheiden sich bei allen 3 mm dicken Scheiben nur durch die verschiedene Ausdehnung der Polflächen. Dass sich diese Scheiben schon nahezu vollständig wie solche verhalten müssen, welche in Richtung eines Durchmessers magnetisirt wurden, ist ohne weiteres klar.



Fig. 7.

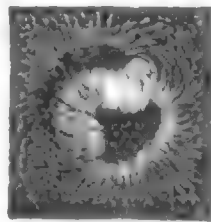


Fig. 8.

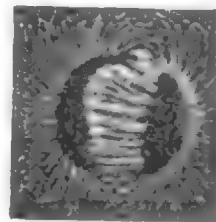


Fig. 9.

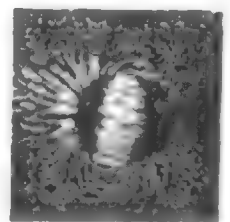


Fig. 10.

Das Gleiche gilt für die 1 mm dicken Scheiben. Die magnetischen Figuren sind durchweg ähnlich gestaltet, wie die in Fig. 7 und 8 dargestellten, mit dem einzigen Unterschied, dass die die kreisförmigen Endflächen durchsetzenden indifferenten Zonen etwas weniger gekrümmt verlaufen und sonach eine gleichmässiger Theilung der Scheiben in eine nord- und süd magnetische Hälfte erkennen lassen.

Besonders regelmässig wird diese Theilung bei noch dünneren Kreisscheiben. Die Figuren 9 und 10 zeigen das Resultat der Quermagnetisirung zweier Kreisscheiben von bezw. 25 und 18 mm Durchmesser, welche aus dem erwähnten Stahlblech von 0,35 mm Dicke ausgeschnitten waren. Man muss zugeben, dass diese beiden Figuren eine Vertheilung des Magnetismus aufweisen, wie sie auch bei einer Magnetisirung in der Richtung eines Durchmessers der Scheiben auftritt, wovon ich mich direkt durch Versuche

überzeugt habe. Auch Uhrfederstahl gab in manchen Fällen befriedigende Resultate, doch gilt auch hier wieder, was schon oben bei Besprechung der Ergebnisse an viereckigen Scheiben bezüglich der Regelmässigkeit der Magnetisirung erwähnt wurde.

Auch aus verschiedenen hohen Stahlcylindern wurden, ähnlich wie oben bei den quadratischen Scheiben, durch Aufeinanderschichten wiederholt längere runde Stahlstäbe zusammengesetzt und diese im Ganzen, sowie die sorgfältig in der Richtung der Axe abgehobenen Theile einzeln mittelst Bestreuen durch Eisenfeile untersucht. Dabei war zunächst durch mehrfaches Ummagnetisiren der zusammengesetzten Stäbe dafür gesorgt worden, dass die ursprünglich den einzelnen Stücken mitgetheilte Magnetisirung vernichtet wurde. Es zeigte sich auch jetzt in Uebereinstimmung mit dem früheren eine Verschiebung der magnetischen Vertheilung: Cylinder von 10 mm Länge und darüber waren stets regelmässig längs der Axe magnetisirt, dagegen sind geringe Verschiebungen der Pole und Unregelmässigkeiten schon bei 6—7 mm Axenlänge zu erkennen. Die Neigung der resultirenden magnetischen Axe gegen die des Cylinders ergab sich um so grösser, je kleiner die Höhe der Cylinder wurde. Die magnetischen Bilder für die verschiedenen Dicken ergaben sich mit geringen Abweichungen ganz ähnlich wie die typischen Abbildungen der Figurentafel.

Noch sei erwähnt, dass ein Versuch gemacht wurde, den 10 mm langen Cylinder aus Bessemerstahl, der eine vollkommen regelmässige Magnetisirung längs der Axe zeigte, auf eine geringere Dicke mit Säure abzuätzen. Dadurch waren alle äusseren Einflüsse, welche eine Umlagerung der magnetischen Molecüle begünstigen konnten, wie mechanische Bearbeitung, Berührung mit Stahlwerkzeugen etc. vollkommen ausgeschlossen. Leider trat die Abätzung trotz aller Vorichtsmaassregeln nicht sehr gleichmässig ein, sodass anstatt einer dünneren Kreisscheibe eine Scheibe mit ungefähr elliptischen Endflächen (Axenlängen etwa 15 und 10 mm) und einer zwischen 2 und 3 mm variirenden Dicke erhalten wurde. Diese Scheibe zeigte aber deutlich eine entgegengesetzt polare

Anordnung ungefähr in Richtung des grössten Durchmessers der elliptischen Endflächen.

In Uebereinstimmung mit den früheren Ergebnissen findet sich also auch für Kreisscheiben von geringer Dicke (5 mm und darunter) und entsprechend grossen Endflächen (das 5fache für den Durchmesser derselben wird nach obigen Versuchen wohl nicht zu niedrig gegriffen sein), *dass eine Quermagnetisirung nicht ausführbar ist, dass vielmehr eine permanente magnetische Vertheilung eintritt, welche derjenigen bei Einwirkung einer magnetisirenden Kraft in der Richtung eines Durchmessers um so mehr gleich kommt, je dünner die Scheibe im Verhältniss zu ihren Längsdimensionen ist.* Während also bei sehr dünnen Scheiben die permanenten magnetischen Molecular-axen schliesslich nahezu senkrecht gegen die Richtung der ursprünglichen magnetisirenden Kraft stehen, nimmt mit wachsender Axenlänge des Cylinders die Neigung der letzteren gegen die Axen der permanenten magnetischen Moleculcüle immer mehr und ziemlich rasch ab, sodass man bei einer Höhe gleich der Hälfte des Durchmessers des Basiskreises schon Längsmagnete hat. Selbstverständlich spielt auch die Structur der angewendeten Stahlsorte eine wichtige Rolle, jedoch wohl vorwiegend in der Hinsicht, dass Folgepunkte auftreten können, welche dann hinsichtlich einer Symmetrieebene der Scheibe nicht mehr analog gelagert sind. Wenn auch die zuletzt angeführten Schlüsse zunächst nur für Cylinder von den weiter oben angegebenen Dimensionen gelten, *so ist es doch in hohem Grade wahrscheinlich, dass eine permanente vollständige Quermagnetisirung bei Stahlscheiben nur dann möglich ist, wenn das Verhältniss der Quer- zu den Längsdimensionen nicht unter eine bestimmte Grösse herabsinkt.* Dieses Grenzverhältniss genauer festzustellen, war leider bei der Schwierigkeit, geeignetes Untersuchungsmaterial zu erhalten, nicht möglich.

München, im Juli 1890.

VIII. *Optische Notizen: 1) Ueber die Farbe des Jodes, 2) Fluorescirende Dämpfe;*
von Eilhard Wiedemann.

1) Ueber die Farbe des Jodes.

In letzter Zeit sind über das Moleculargewicht des Jodes in Lösungen mehrere Arbeiten erschienen, die zu vollkommen widersprechenden Resultaten geführt haben. H. Gautier und G. Charpy¹⁾ schliessen aus Bestimmungen über die molecularen Gefrierpunktserniedrigungen, dass in den braunen Lösungen das Jodmolecül als J_4 , in den violetten als J_2 vorhanden sei, während E. Beckmann²⁾ aus Messungen der Spannkraftserniedrigungen schliesst, dass in den beiden Fällen stets dasselbe Molecül J_2 vorhanden ist. Erstere führen die verschiedene Farbe auf die verschieden grossen Molecüle zurück; letzterer auf eventuelle Verbindungen mit dem Lösungsmittel.

Vor etwa drei Jahren³⁾ habe ich einige Beobachtungen in den Sitzungsberichten der Societas physico-medica zu Erlangen veröffentlicht, die aber ausser in einer Anmerkung von Hrn. Stenger⁴⁾ noch nicht in den Annalen mitgetheilt sind.

Es heisst dort: „Eine Reihe von Körpern zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst Unterschiede in der Absorption des Lichtes; dabei sind die Absorptionsstreifen nur wenig verschoben, sie zeigen stärkere Lagenänderungen, oder endlich ist das Absorptionsspectrum ein durchaus anderes. In dem ersten Falle können wir die Erscheinung aus physikalischen Ursachen erklären, in dem anderen müssen wir

1) H. Gautier u. G. Charpy, Compt. rend. 110. p. 189. 1890. Beibl. 14. p. 359. 1890.

2) E. Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie. 5. p. 76. 1890. Beibl. 14. p. 466. 1890.

3) E. Wiedemann, Sitzungsber. der physikal.-med. Soc. Erlangen. 7. 3. 1887.

4) F. Stenger, Wied. Ann. 33. p. 580. 1889.

sie auf chemische zurückführen¹⁾, so bei den Kobaltverbindungen, bei Magdalaroth, bei Saffranin etc. Eines der ausgezeichnetsten Beispiele solch tiefgreifender Aenderungen bietet das Jod in seinen violetten und braunen Lösungen. Man führt die violette Farbe der Schwefelkohlenstofflösung darauf zurück, dass in ihr die Jodatome zu ebensolchen Moleculen aneinandergelagert sind, wie im Gaszustande, die braune der Alkohollösung darauf, dass die Jodatome Molecüle wie im geschmolzenen Jod bilden. Letztere sind jedenfalls die complicirteren. Ist diese Annahme richtig, so war zu erwarten, dass beim Abkühlen der violetten Lösung diese eine braune Farbe annehmen würde. In der That trat diese Erscheinung ein, wenn man eine solche Lösung in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether stark abkühlte. Analoge Versuche, bei denen braune Lösungen in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurden, ergaben negative Resultate, da das Jod das Lösungsmittel zersetzte.“

In Bezug auf den letzten Satz hat mir unterdessen Hr. Prof. O. Liebreich in Berlin Folgendes mitgetheilt:

„Die kalten braunen Lösungen des Jodes in Fettsäureäther (Stearinsäure- und Oelsäure-Aethyläther) werden bei ca. 80° violett. Chemisch reiner Aethyläther, mit Jod in einer Capillarröhre erhitzt, bleibt braun, während sich violette Joddämpfe über die Flüssigkeit lagern. Steigt die Temperatur über die kritische Temperatur, so ist alles violett. Der einzige Körper, der das Jod selbst bei den tiefsten Temperaturen in der violetten Modification gelöst enthält, ist das flüssige Paraffin.“

Ich habe die Versuche mit bestem Erfolg wiederholt. In den Fettsäureäthern darf man nicht zuviel Jod lösen und die Erhitzungen nicht zu lange fortsetzen, da sonst tiefere chemische Eingriffe eintreten.

Mit diesen Versuchsergebnissen bei den Jodlösungen stehen die Resultate von Hrn. Ebert²⁾ über die Absorption des Lichtes durch Joddampf bei verschiedenen Temperaturen in vollem

1) Auf einige Einwände von Hrn. Stenger gegen diese Anschauung werde ich später zurückkommen.

2) H. Ebert, Sitzungsber. d. physical.-med. Soc. Erlangen. Heft 21. p. 3. 1889.

Einklänge. Die der braunen Modification entsprechende Absorption im Violett nimmt bei constanter Dichte mit der Temperatur mehr und mehr ab, die der violetten Modification entsprechende im weniger brechbaren Theile des Spectrums mehr und mehr zu.

2) Fluorescirende Dämpfe.

Hr. Ramsay und Hr. Young¹⁾ hatten einen Versuch beschrieben, nach dem Lösungen von Eosin oberhalb der kritischen Temperatur fluoresciren, ohne indess, wie sie selbst angegeben, denselben für recht beweiskräftig zu halten. Unabhängig von ihnen habe ich zu gleicher Zeit einen analogen Versuch angestellt, der aber vollkommen sichere Resultate lieferte und den ich aus den Sitzungsberichten der Societas physico-medica zu Erlangen vom Jahre 1888 hier mittheile.

Versuche mit Flüssigkeiten, die in Capillarröhren eingeschmolzen waren, ergaben oberhalb der kritischen Temperatur bei Lösungen von Eosin und Magdalaroth in Alkohol eine sehr deutliche Fluorescenz. Dass es nicht etwa diffus reflectirtes Licht ist, mit dem wir es hier zu thun haben, zeigt sich, wenn man als erregendes Licht das durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak gegangene benutzt, welches keine gelben und rothen Strahlen enthält. Das Fluorescenzlicht enthält diese Strahlen; man sieht deutlich, wenn man eine Linse anwendet, den Kegel des Fluorescenzlichtes sich in den Dampf fortsetzen, und zwar besonders schön bei Magdalaroth. Versuche mit Saffranin ergaben keine Resultate, da dasselbe sich zersetzt. Auch beim Magdalaroth ist eine schwache Abnahme der Färbung nach dem Erhitzen zu beobachten.

1) Ramsay and Young, Chem. News. 53. p. 205. 1886.

IX. *Ueber die Spectren der Alkalien;* *von H. Kayser und C. Runge.*

(Im Auszuge mitgetheilt von den Herren Verfassern nach den Abhandlungen der Berl. Acad. d. Wiss. 1890 und mit einem Zusatz.)

Nachdem wir in früheren Publicationen erst das Spectrum des Eisens, dann die Banden der Kohle und des Cyans, welche als untrennbare Begleiter des galvanischen Kohlebogens auftreten, untersucht, haben wir uns zu den Alkalien gewandt.

Die Spectren wurden erzeugt, indem die Elemente selbst (Kalium und Natrium) oder deren Salze (Chlorlithium, Chlornatrium, kohlensaures Natron, kohlensaures, salpetersaures, chlorsaures Kali, Chlorkalium, Rubidiumalaun, Cäsiumalaun) im Kohlebogen verdampft wurden. Zur Zerlegung des Lichtes diente ein Concavgitter von Rowland, mit dessen neuer Theilmaschine hergestellt, welches 20000 Furchen per engl. Zoll, im ganzen deren 110 000 enthält, einen Krümmungsradius von 6,5 m besitzt. Die Dispersion ist dabei so gross, dass im Spectrum erster Ordnung eine Ångström'sche Einheit 0,5 mm entspricht; das ganze photographirbare Spectrum von $200\ \mu\mu$ bis $670\ \mu\mu$ also 2,3 m lang ist. Das Gitter war in der von Rowland angegebenen Weise montirt, die photographischen Platten von 50 cm Länge wurden in der Cassette schwach gekrümmt. Sie wurden auf der Theilmaschine unter dem Mikroskop gemessen.

Zur Berechnung der Wellenlängen der auf den Platten erschienenen Linien dienten die zahlreichen Eisenlinien, welche wenigstens im brechbareren Theil des Spectrums bis $400\ \mu\mu$ stets zum Vorschein kommen und von Verunreinigungen der Kohle herrühren; eventuell konnten sie durch Einwerfen von etwas Eisensalz in den Bogen stärker gemacht werden. Die Platten wurden in Stücken von etwa 10 cm Länge gemessen, ausser den unbekannten Linien stets eine genügende Anzahl bekannter Eisenlinien; aus letzteren wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate der Maassstab und damit

durch geradlinige Interpolation die Wellenlängen der unbekannten Linien berechnet.

Wir haben die neuesten Messungen der *D* Linien von Bell ($D_1 = 5896.16$, $D_2 = 5890.19$) zu Grunde gelegt, da auf sie auch der neue photographische Atlas des Sonnenspectrums von Rowland basirt ist.

Die Genauigkeit, die wir in der Wellenlängenbestimmung erreicht haben, ist bei verschiedenen Linien sehr verschieden, wegen des verschiedenen Charakters der Linien. Als Beispiel für scharfe Linien seien unsere Messungen für ein Natriumpaar angeführt.

3303,08;	3303,06;	3303,07;	3303,18;	3303,09;	3303,06;
3302,47;	3302,44;	3302,46;	3302,52;	3302,49;	3302,48;
	3303,06;	3303,08;	3303,07 u. s. w.		
	3302,45;	3302,47;	3302,47 u. s. w.		

Als äussersten Fehler bei solchen scharfen Linien nehmen wir für das Mittel 0,03 Ångström'sche Einheiten an. Die Mehrzahl der Linien der Alkalien erscheint aber ganz unscharf, verbreitert sich bei Vermehrung der Dampfdichte, und zwar entweder nach beiden Seiten, oder häufiger nur nach der rothen Seite des Spectrums, für zwei Linien des Natriums nur nach der violetten Seite. Solche verbreiterte Linien erreichen nicht selten die Breite von 20 bis 30 Ångström'schen Einheiten, und dann ist genaue Messung unmöglich. Wir haben dann Aufnahmen mit dichtem Dampfe gemacht, um die Linien erst zu finden, dann solche mit dünnem Dampf, um die Wellenlängen zu bestimmen; immerhin bleibt die Grenze des möglichen Fehlers viel grösser, und wir geben daher in den Tabellen bei jeder Linie einzeln den grössten Fehler, den wir für wahrscheinlich halten, an. Für sehr schwache Linien, welche sehr dichten Dampf nöthig machen, um überhaupt zu erscheinen, und daher nur stark verbreitert zu erhalten sind, ist unsere grosse Dispersion äusserst ungünstig, sodass wir in manchen Fällen die Linien nur als breiten verwischten Schatten auf der Platte erhalten haben, dessen Maximum man nicht messen kann. In solchen Fällen haben wir die zuverlässigste der bisher existirenden Messungen übernommen und führen solche übernommene Linien in unseren Tabellen eingeklammert.

Sowohl die Salze der untersuchten Elemente, als auch namentlich die Kohlen enthalten starke Verunreinigungen, sodass stets eine Anzahl Linien auftreten, deren Bedeutung man zunächst nicht kennt, was die Untersuchung anfangs sehr erschwert. Wir haben uns genöthigt gesehen, noch eine ganze Reihe anderer Elemente gleich in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, namentlich Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Si. Es ist uns trotzdem nicht angenähert gelungen, alle unbekannten Linien zu erklären, dazu hätten wir alle Elemente untersuchen müssen. Aber die zu einem bestimmten Elemente gehörenden Linien erkennt man bei einiger Uebung doch meist heraus, weil sie stets und in gleichen Intensitätsverhältnissen erscheinen, wenn man verschiedene und aus verschiedenen Fabriken stammende Salze desselben Elementes verdampft, während die von den Verunreinigungen stammenden Linien bald stark, bald schwach, bald gar nicht erscheinen. So glauben wir behaupten zu können, dass die in unseren Tabellen geführten Linien wirklich zu dem betreffenden Element gehören, während wir nicht behaupten wollen, dass wir alle existirenden Linien aufgefunden haben, die Tabellen also vollständig wären; ersteres scheint uns aber viel wichtiger, als letzteres.

Wir haben die Neubestimmung der Linienspectra der Elemente in der Absicht unternommen, Beziehungen zwischen den Linien desselben Elementes und Beziehungen zwischen den Spectren verschiedener Elemente aufzufinden. Schon bald nach Entdeckung der Spectralanalyse hat man begonnen zu versuchen, ob sich nicht die Linien als harmonische Obertöne einer Grundschwingung darstellen liessen. Diese Versuche haben lange Zeit ohne rechten Erfolg gedauert, bis ihnen durch eine Abhandlung von Schuster¹⁾ ein Ende gemacht wurde, indem er nachwies, dass bei verschiedenen Spectren bei völlig willkürlicher Vertheilung der Linien nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung sich etwa ebenso viele ganzzahlige Verhältnisse zweier Linien finden müssen, als in der That gefunden werden.

Der erste, welcher dann ein wirkliches Gesetz für die

1) Schuster, Proc. Roy. Soc. 31. p. 337. 1880.

Lage der Linien in einem Spectrum fand, war Balmer¹⁾, der zeigte, dass sich die Hauptlinien des Wasserstoffs durch die Formel $\lambda = h(n^2/(n^2 - 4))$ darstellen lassen, wenn man darin für n die Reihe der ganzen Zahlen von $n = 3$ bis $n = 16$ einsetzt.

Schon vorher hatten Liveing und Dewar²⁾ auf die Serien aufmerksam gemacht, welche besonders im Ultravioletten, z. B. im Spectrum von Li, K, Ca, Mg und anderen Elementen auftreten; der Abstand zweier auf einander folgenden Linien wird mit abnehmender Wellenlänge immer kleiner, die Linien scheinen sich asymptotisch einer Grenze zu nähern. Auch Cornu³⁾ hat solche Serien im Thallium und Aluminium bemerkt und eine numerische Beziehung zwischen ihnen und den Linien des Wasserstoffs gegeben.

Als die Balmer'sche Formel uns bekannt wurde, haben wir versucht, sie auf andere Elemente auszudehnen. Stellt man durch die Balmer'sche Formel statt der Wellenlängen ihr Reciprokes, d. h. die Schwingungszahlen dar, so nimmt sie die Form an: $\lambda^{-1} = A + Bn^{-2}$. Es lag nahe, eine erweiterte Form dieser Art, $\lambda^{-1} = A + Bn^{-1} + Cn^{-2}$ oder $\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4}$ oder ähnliche zu versuchen, und es zeigte sich, dass für eine ganze Reihe von Elementen einzelne Linien dadurch zu einer Serie zusammengefasst dargestellt werden. Ueber diese Versuche ist auf der Versammlung der Brit. Ass. im Jahre 1888 berichtet worden.⁴⁾ Bei der grossen Unsicherheit des vorliegenden Zahlenmaterials aber liess sich nicht entscheiden, wie weit die Genauigkeit solcher Formeln reicht, und namentlich nicht, ob nur einzelne Linien durch sie dargestellt werden, oder ob alle Linien eines Elementes in mehreren solcher Serien enthalten sind; im ersteren Falle hätte man sich, besonders bei linienreichen Spectren, des Eindrucks der Willkür oder Zufälligkeit nicht erwehren können. Daher haben wir die Neubestimmung der Spectra unternommen, die sich mit den heutigen Mitteln, Rowland'schen Gittern und Anwendung der Photographie, wesentlich

1) Balmer, Wied. Ann. 25. p. 80. 1885.

2) Liveing u. Dewar, Phil. Trans. 1883. p. 213 u. 214.

3) Cornu, Compt. rend. 100. p. 1181. 1885.

4) C. Runge, Rep. Brit. Ass. 1888. p. 576.

genauer durchführen lässt; wir glauben in der Kenntniss der Wellenlängen um reichlich eine Decimale weiter gekommen zu sein. Indessen erforderten die Vorarbeiten so viel Zeit, dass wir erst jetzt, nach dreijähriger Thätigkeit, im Stande sind, die Resultate für die Alkalien anzugeben. Dieselben sind unerwartet günstig ausgefallen, indem sich gezeigt hat, dass deren Spectren sich vollständig in einige nach dem gleichen Gesetze gebaute Serien zerfallen lassen, und dass die Spectren aller Alkalien in durchaus analoger Weise gebaut sind.

Wir wollen nun die Resultate für die einzelnen Elemente besprechen. In folgender Tabelle (p. 307) sind diejenigen für Lithium zusammengestellt. Die erste Columne enthält unsere Messungen in Angström'schen Einheiten, oder, wenn es von anderen Beobachtern übernommene Linien sind, dieselben eingeklammert, aber die ursprüngliche Angabe auf unseren Werth der *D*-Linien reducirt. Die zweite Spalte gibt eine ungefähre Schätzung der Intensität, wobei 1 die hellste, 6 die schwächste Linie bedeutet. Die dritte Spalte gibt die Fehlergrenze, die vierte enthält Bemerkungen über das Aussehen der Linien. Dabei bedeutet *h*, dass die Linie sich leicht selbst umkehrt, also im Negativ meist hell erscheint, *u* bedeutet unscharf, verbreitert nach beiden Seiten, *uR* unscharf nach Roth, *uV* unscharf nach Violett. Für fremde Linien ist in dieser Columne der Name des Beobachters angegeben. Die folgenden Spalten enthalten die gleich näher zu erörternden berechneten Wellenlängen, wobei jede Serie durch eine Spalte gegeben wird.

Wir haben für die Serien die Form $\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4}$ als die geeignetste erkannt, und sie demnach allein den Rechnungen zu Grunde gelegt. Das Spectrum des Li ist aus drei Serien zusammengesetzt, deren Linien sich schon durch ihr Aussehen leicht unterscheiden lassen, indem die Linien der einen Serie scharf und sehr leicht umgekehrt sind, die der zweiten nach beiden Seiten sich stark verbreitern, die der dritten sich nur nach Roth verbreitern. Die Linien der ersten Serie gehen von einem Ende des Spectrums zum anderen, sind hier wie bei den anderen Alkalien die charakteristischen Linien des Elementes, und erscheinen

sehr leicht, wenn nur Spuren der Substanz vorhanden sind. Wir nennen sie daher die Hauptserie, die anderen Nebenserien, und zwar die sich stärker verbreiternde und hellere die erste Nebenserie, die schwächere die zweite Nebenserie.

Lithium.

1	2	3	4	5	Berechnet		8
					6	7	
6708,2	1	0,2	<i>h</i>	—	6708,7	—	—
6103,77	1	0,03	<i>h</i>	—	—	*6103,77	—
4972,11	3	0,1	<i>uR</i>	—	—	—	*4972,11
4602,37	1	0,1	<i>h</i>	—	—	*4602,37	—
4273,44	4	0,2	<i>uR</i>	—	—	—	*4273,44
4132,44	2	0,2	<i>uh</i>	—	—	*4132,44	—
3985,94	5	0,2	<i>uR</i>	—	—	—	*3985,94
3915,2	3	0,2	<i>uh</i>	—	—	3915,40	—
3838,8	6	3,0	<i>uR</i>	—	—	—	3835,47
3794,9	4	5,0	<i>u</i>	—	—	3795,25	
3718,9	5	5,0	<i>u</i>	—	—	3721,15	
3670,6	6	5,0	<i>u</i>	—	—	3672,01	
3232,77	2	0,03	<i>h</i>	*3232,77	3231,9		
2741,39	3	0,03	<i>h</i>	*2741,39	2741,6		
2562,60	4	0,03	<i>h</i>	*2562,60	2562,8		
2475,13	4	0,1	<i>h</i>	2475,33	2475,5		
2425,55	5	0,1	<i>h</i>	2425,56	2425,7		
2394,54	6	0,2	<i>h</i>	2394,25	2394,4		
(2373,9)			Liveing	2373,15	2373,4		
(2359,4)			u. Dewar	2358,22	2358,7		

Berechnet man aus den drei Linien, welche in der fünften Spalte mit einem Stern versehen sind, die Constanten der Serienformel, indem man $n = 4, 5, 6$ setzt, so erhält man: $10^8 \lambda^{-1} = 43584,73 - 133\,669 n^{-2} - 1\,100\,084 n^{-4}$. Setzt man hier für n die Werthe 7, 8, 9, 10, 11 ein, so erhält man die weiteren Linien der Hauptserie in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit der Beobachtung, wie die Zahlen der fünften Spalte zeigen. Setzt man aber nun $n = 3$ ein, so erhält man $\lambda = 6600,08$; dies sollte ohne Zweifel die längste Lithiumlinie 6708,2 sein, bei der weiten Extrapolation erweist sich aber die Formel als nicht genügend. Durch Aenderung der Constanten lässt sich bessere Uebereinstimmung erzielen; berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate aus allen Linien die Constanten, so findet sich: $10^8 \lambda^{-1} = 43519,3 - 112\,186 n^{-2} - 9069 n^{-4}$. Die nach dieser Gleichung berechneten Wellenlängen sind in der sechsten Spalte verzeichnet. Während nun alle Linien der Serie einigermaassen

übereinstimmen, ist doch für die von uns genau gemessenen Linien die Differenz viel zu gross, beträgt z. B. für 3232: 0,9, während die Fehlergrenze 0,03 ist. Wir ziehen daraus den Schluss, dass die erste Formel die Constanten besser gibt, aber noch unvollständig ist, dass in Wahrheit noch ein oder mehrere Glieder mit höheren negativen Potenzen von n , etwa der sechsten oder achten, hinzutreten müssten. Solche Glieder würden für grössere Werthe von n nahezu verschwinden, für den kleinsten Werth aber von Belang sein und daher für die längste Welle den richtigen Werth hervorbringen. — Wir haben aber in keinem Falle diese Rechnung durchgeführt, da sie werthlos ist: eine vierte Constante lässt sich nicht genau bestimmen, man kann sie in weiten Grenzen ändern, ohne die von der Formel dargestellten Wellenlängen erheblich zu variiren, wenn man durch gleichzeitige kleine Aenderungen der drei ersten Constanten ihren Einfluss compensirt. Die drei ersten Constanten aber werden genauer ermittelt, wenn man, obiger Ueberlegung entsprechend, die Linie für $n = 3$ ausser Betracht lässt.

Es könnte gegen die Bedeutung unserer Formel noch der Einwand erhoben werden, dass sie nichts weiter als eine Interpolationsformel sei, dass zahllose andere Formeln das gleiche liefern würden. Das ist aber nicht der Fall: versucht man z. B. die Hauptserie des Lithium durch die Formel $a + bn + cn^2$ oder auch durch $a + bn + cn^2 + dn^3$, also mit vier Constanten, darzustellen, so überzeugt man sich leicht, wie ausserordentlich überlegen unsere Formel ist. Sie besagt freilich nichts anderes, als dass die Schwingungszahlen eine Function von n sind, die sich nach negativen geraden Potenzen von n entwickeln lässt und durch die ersten drei Glieder dieser Entwicklung mit grosser Genauigkeit dargestellt wird.

Man könnte endlich sagen, dass unsere Formel ausser den drei Constanten noch eine vierte Willkürlichkeit darin besitzt, dass man die Ordnungszahl n für die erste Linie beliebig wählen kann. Diese Willkür ist in der That vorhanden, aber nur in sehr geringem Grade; denn es zeigt sich, dass immer nur niedrige Werthe von n die erste Linie liefern, und dass der niedrigste Werth von n , für welchen

die Formel überhaupt einen positiven Werth ergibt, der ersten wirklich gemessenen Linie entspricht, wenn diese nicht, was bisweilen vorkommt, ins Ultraroth fällt.

Für die beiden Nebenserien des Lithium findet man die Gleichungen:

$$10^8 \lambda^{-1} = 28586,74 - 109\,625,5 n^{-2} - 1847 n^{-4} \text{ (für } n=3 \text{ bis } n=9)$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 28666,69 - 122\,391 n^{-2} - 231\,700 n^{-4} \text{ (für } n=4 \text{ bis } n=7).$$

Sie sind aus den in der Tabelle mit einem Stern versehenen Linien berechnet. Die Uebereinstimmung der weiteren berechneten Linien mit den gefundenen ist nicht sehr gut, aber noch weit innerhalb der Fehlergrenze unserer Messung. Diese Linien sind sehr schwer zu messen, weil sie schwach und unscharf sind und in die stärkste Cyanbande hineinfallen.

Natrium.

Die Resultate für Natrium sind in gleicher Weise in folgender Tabelle zusammengestellt.

1	2	3	4	5	6	7	8
(8200,3)							*8200,3
(8188,3)							*8188,3
6161,15	2	0,1	<i>uR</i>	—	—	*6161,15	—
6154,62	2	0,1	<i>uR</i>	—	—	*6154,62	—
5896,16	1		D-Linien	5818,7		—	—
5890,19	1				5804,6	—	—
5688,26	2	0,15		—	—	—	*5688,26
5682,90	2	0,15	<i>uR</i>	—	—	—	*5682,90
5675,92	5	0,15	<i>uV</i>	—	—	—	—
5670,40	5	0,15	<i>uV</i>	—	—	—	—
5153,72	3	0,1	<i>u</i>	—	—	*5153,72	—
5149,19	3	0,1	<i>u</i>	—	—	*5149,19	—
4983,53	3	0,2	<i>uR</i>	—	—	—	*4983,53
4979,30	3	0,2	<i>uR</i>	—	—	—	*4979,30
4752,19	4	0,15	<i>u</i>	—	—	*4752,19	—
4748,36	4	0,15	<i>u</i>	—	—	*4748,36	—
4669,4	4	0,5	<i>uR</i>	—	—	—	4669,7
4665,2	4	0,5	<i>uR</i>	—	—	—	4665,8
4546,03	5	0,2	<i>u</i>	—	—	4544,86	—
4542,75	5	0,2	<i>u</i>	—	—	4541,36	—
4500,0	5	1,0	<i>u</i>	—	—	—	4498,9
4494,3	5	1,0	<i>u</i>	—	—	—	4495,3
(4423,7)			Living und Dewar	—	—	4421,95	—
(4420,2)				—	—	4418,65	—
(4393,7)				—	—	—	4394,7
(4390,7)				—	—	—	4391,2
(4343,7)				—	—	4342,44	—
				—	—	4339,27	—
				—	—	4326,0	—
(4325,7)				—	—	4322,6	—

1	2	3	4	5	6	7	8
3303,07	2	0,03	λ	*3303,07	—	—	—
3302,47	2	0,03	λ	—	*3302,47	—	—
2852,91	3	0,05	λ	*2852,91	*2852,91	—	—
2680,46	4	0,1	λ	*2680,46	*2680,46	—	—
2593,98	5	0,1	λ	2593,95	2593,89	—	—
2543,85	6	0,1	λ	2543,75	2543,61	—	—
2512,23	6	0,2		2511,77	2511,58	—	—

Auch das Spectrum des Natrium lässt sich in Serien zerfallen. Die Hauptserie besteht aus den *D*-Linien, dem Paar bei 3303 und 3302 und den weiteren ultravioletten Linien; wir vermuthen, dass dieselben alle doppelt sind, aber die Paare so eng, dass wir sie nicht haben trennen können. Diese Linien sind alle sehr leicht umkehrbar und erscheinen, wenn auch nur Spuren von Na vorhanden sind, was ja für die *D*-Linien bekannt ist. Sie werden durch die aus den mit Sternen versehenen Linien berechneten Formeln dargestellt:

$$10^8 \lambda^{-1} = 41542,51 - 130\,233n^{-2} - 800\,791n^{-4} \text{ (für } n=3 \text{ bis } n=9)$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 41550,33 - 130\,710n^{-2} - 793\,751n^{-4} \text{ (für } n=3 \text{ bis } n=9).$$

Für die ultravioletten Linien stimmt die Rechnung gut, dagegen bekommen wir für $n=3$ nicht die *D*-Linien, sondern zu kleine Werthe, die aber bei der bedeutenden Extrapolation doch nahe genug an die *D*-Linien fallen, dass kein Zweifel über die Identität bestehen kann. Es ist hier das bei der Hauptserie von Lithium bemerkte zu wiederholen: man kann leicht durch Aenderung der Constanten die *D*-Linien mit in die Formel aufnehmen, z. B. indem man setzt:

$$10^8 \lambda^{-1} = 41496,34 - 127\,040 n^{-2} - 843\,841 n^{-4};$$

dann aber werden die Abweichungen für die ultravioletten Linien grösser, sodass man wieder zum Schlusse gedrängt wird, es müsse noch ein weiteres Glied zur Formel gefügt werden.

Wir bleiben daher bei obigen beiden Gleichungen stehen. Die ersten Constanten derselben sollten identisch sein, da die letzten Paare nicht mehr getrennt werden, und die erste Constante ja die grösste mögliche Schwingungszahl angibt, weil für $n = \infty : 10^8 \lambda^{-1} = A$ wird. Auch die zweiten Con-

stanten sind fast identisch, ihre Differenz rührt, — wie die Spectren der übrigen Alkalien bestätigen werden, — nur von den Messungsfehlern her. So kommen wir zum Schluss, dass die Differenzen der Schwingungszahlen der Paare sich umgekehrt wie die vierten Potenzen der Ordnungszahlen der Paare verhalten. Rechnet man die Schwingungszahlen in sechs Stellen aus, so findet sich für die *D* Linie als Differenz 177, für das Paar bei 3303:55 und in der That ist sehr nahe $177:55 = 4^4:3^4$.

Im sichtbaren Theil des Natriumspectrums verlaufen vier Serien, von denen je zwei eine Serie von Paaren bilden; sie unterscheiden sich augenfällig in eine Serie von schärferen und unschärferen Paaren. Die Serie der schärferen Paare, der zweiten Nebenserie, wird gegeben durch:

$$10^8 \lambda^{-1} = 24549,12 - 120\,726 n^{-2} - 197\,891 n^{-4} \quad (n = 4 \text{ bis } n = 9)$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 24565,83 - 120\,715 n^{-2} - 197\,935 n^{-4} \quad (n = 4 \text{ bis } n = 9).$$

Die danach berechneten Zahlen finden sich in Spalte 7 der Tabelle. Für $n = 3$ findet sich 11504,8 und 11481,8, welche wohl identisch sind mit einer von Becquerel beobachteten Linie 11420.

Die Differenz der Schwingungszahlen ist für alle schärferen Paare identisch, nämlich, wenn man dieselben sechstellig berechnet: 172, 171, 170, 159, 179. Es sollten demnach in beiden obigen Formeln die zweiten und dritten Constanten dieselben sein, nur die ersten verschieden. Die Serie der unschärferen Paare, die erste Nebenserie, wird gegeben durch:

$$10^8 \lambda^{-1} = 24475,34 - 110065 n^{-2} - 4148 n^{-4} \quad (n = 3 \text{ bis } n = 9)$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 24494,84 - 110153 n^{-2} - 3487 n^{-4} \quad (n = 3 \text{ bis } n = 9).$$

Die danach berechneten Wellenlängen stehen in der Spalte 8. Auch hier ist die Differenz der Schwingungszahlen constant und gleich der der schärferen Paare, nämlich: 179, 166, 170, 193, 282, 156. Dieselbe Differenz: 177 ergibt sich für das erste Paar der Hauptserie, die *D*-Linien, wodurch ein Zusammenhang zwischen Haupt- und Nebenserien documentirt wird.

Durch die besprochenen Serien sind alle Linien des Natriums aufgenommen, bis auf das Paar 5675 und 5670, welches un-



scharf nach Violett ist. Auch für dies Paar ist die Differenz der Schwingungszahlen 172; es ist vielleicht das stärkste und daher allein bekannte Paar einer dritten Serie von Paaren, deren Linien unscharf nach Violett sind.

Kalium.

Das Spectrum des Kalium ist durchaus analog dem des Natrium; es besteht aus einer Hauptserie von Paaren, für welche die Differenz der Schwingungszahlen der vierten Potenz von n umgekehrt proportional ist, und zwei Serien von Paaren im sichtbaren Theil, für welche die Differenz der Schwingungszahlen constant, identisch und auch identisch mit der des ersten Paares der Hauptserie ist. Die folgende Tabelle enthält wieder die Resultate der Beobachtung und Rechnung.

Kalium.

1	2	3	4	5	6	7
7699,3	1	5,0	$u h$	7543		
7665,6	1	5,0	$u h$	7512		
6938,8	2	0,5	—	—	—	6942,5
6911,2	2	0,5	—	—	—	6915,4
5832,23	4	0,05	$u R$	—	*5832,23	—
5812,54	5	0,05	$u R$	—	*5812,54	—
5802,01	3	0,05	$u R$	—	—	*5802,01
5782,67	3	0,05	$u R$	—	—	*5782,67
5359,88	4	0,15	$u R$	—	*5359,88	—
5343,35	5	0,15	$u R$	—	*5343,35	—
5340,08	4	0,15	$u R$	—	—	*5340,08
5323,55	4	0,15	$u R$	—	—	*5323,55
5112,68	5	0,20	$u R$	—	*5112,68	—
5099,64	5	0,20	$u R$	—	—	*5099,64
5097,75	6	0,20	$u R$	—	*5097,75	—
5084,49	5	0,20	$u R$	—	—	*5084,49
4965,5	6	1,0	$u R$	—	4965,0	—
4956,8	6	1,0	$u R$	—	—	4956,4
4952,2	6	1,0	$u R$	—	4951,0	—
4943,1	6	1,0	$u R$	—	—	4942,1
(4870,8)	—	—	} Liveing und Dewar		4869,0	—
(4863,8)	—	—			—	4863,5
(4856,8)	—	—			4855,6	—
(4850,8)	—	—			—	4849,6
(4808,8)	—	—			4802,7	—
(4803,8)	—	—			—	4799,5
(4796,8)	—	—			4789,7	—
(4788,8)	—	—			—	4786,0
(4759,8)	—	—			4754,9	—
					—	4753,4
					4742,3,	—
						4740,1

1	2	3	4	5	6	7
4047,36	3	0,03	<i>h</i>	4047,36		
4044,29	2	0,03	<i>h</i>	4044,29		
3447,49	3	0,03	<i>h</i>	3447,48		
3446,49	2	0,03	<i>h</i>	3446,47		
3217,76	4	0,03	<i>h</i>	3217,84		
3217,27	3	0,03	<i>h</i>	3217,38		
3102,37	5	0,1	<i>h</i>	3102,25		
3102,15	4	0,1	<i>h</i>	3102,01		
3134,94	4	0,1	<i>h</i>	3134,92		
				3134,78		
2992,33	5	0,15	<i>h</i>	2991,90		
				2991,82		
2963,36	6	0,2	<i>h</i>	2962,60		
				2962,55		
2942,8	6	1,0	<i>h</i>	2941,66		
				2941,64		

Die Linien der Hauptserie in Spalte 5 sind nach den Formeln berechnet:

$$10^8 \lambda^{-1} = 35086,55 - 126\,983 n^{-2} - 625\,318 n^{-4} \quad (n = 3 \text{ bis } n = 11)$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 35085,90 - 126\,903 n^{-2} - 621\,633 n^{-4} \quad (n = 3 \text{ bis } n = 11),$$

welche nach der Methode der kleinsten Quadrate aus allen Messungen ausser denen des rothen Paares abgeleitet sind. Während die Linien von $n=4$ bis $n=11$ sehr gut stimmen, findet man für $n=3$: 7543 und 7512. Es ist wohl zweifellos, dass dies die Linien 7699 und 7665 sein sollen, dass also auch hier in der Formel ein Glied mit höherer Potenz von n fehlt. Die Differenzen der Schwingungszahlen der Paare sind: 571, 188, 84, 47, 23, während $47740 n^{-4}$ für $n=3, 4, 5, 6, 7$ ist: 589, 186, 76, 37, 20.

Die Nebenserien sind gegeben durch:

zweite Serie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 22021,83 - 119\,393 n^{-2} - 625\,06 n^{-4} \quad (n=5 \text{ bis } n=11)$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 22077,11 - 119\,264 n^{-2} - 639\,81 n^{-4} \quad (n=5 \text{ bis } n=11)$$

erste Serie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 21991,24 - 114\,450 n^{-2} - 111\,146 n^{-4} \quad (n=4 \text{ bis } n=11)$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 22050,32 - 114\,478 n^{-2} - 111\,337 n^{-4} \quad (n=4 \text{ bis } n=11).$$

Die berechneten Wellenlängen stehen in Spalte 6 und 7, wobei die zur Berechnung der Constanten benutzten Messungen wieder mit einem Stern versehen sind. Für $n=3$ geben die Formeln 12654, 12569, 12525, 12444, welche Linien

wahrscheinlich identisch sind mit den von Becquerel beobachteten 12330, 11020, 10980.

Die Differenz der Schwingungszahlen ist wieder dieselbe für alle Paare beider Serien, nämlich: 582, 577, 573, 541, 592, 520 und 576, 576, 581, 584, 559, 551, 653. Dieselbe Differenz findet sich wieder beim ersten Paare ($n = 3$) der Hauptserie, nämlich 571.

Durch diese Serien sind alle zuverlässigen Linien des Kalium aufgenommen.

Rubidium.

Auch das Rubidiumspectrum zeigt Haupt- und Nebenserien. Von den Paaren der Hauptserie waren bisher nur zwei bekannt, wir haben noch zwei weitere im Ultraviolett gefunden. Die folgende Tabelle gibt die Resultate.

Rubidium.

1	2	3	4	5	6	7
7950	1	5,0	<i>uh</i>	7768		
7811	1	5,0	<i>uh</i>	7681		
6298,7	4	0,2	<i>uR</i>	—	*6298,7	—
6206,7	4	0,2	<i>uR</i>	—	—	*6206,7
6159,8	6	0,2	<i>uR</i>	—	—	—
6071,2	5	0,2	<i>uR</i>	—	—	—
5724,41	3	0,15	<i>uR</i>	—	*5724,41	—
5654,22	5	0,15	<i>uR</i>	—	—	—
5648,18	4	0,15	<i>uR</i>	—	—	*5648,18
5481,83	5	0,15	<i>uR</i>	—	*5431,83	—
5362,94	5	0,2	<i>uR</i>	—	—	*5362,94
(5259,8)	—	—	Lecoq de Boisbeau- dran		5259,6	—
(5194,8)	—	—			—	5194,8
(5161,8)	—	—			5148,1	—
(5085,8)	—	—			5072,5	5086,4
(5021,8)	—	—			5017,9	5012,0
4215,72	3	0,03	<i>h</i>	*4215,72		
4201,98	2	0,03	<i>h</i>	*4201,98		
3591,74	4	0,05	<i>h</i>	*3591,74		
3587,23	3	0,05	<i>h</i>	*3587,23		
3351,03	5	0,05	<i>h</i>	*3351,03		
3348,86	4	0,05	<i>h</i>	*3348,86		

Die nach den drei letzten Paaren berechneten Formeln der Hauptserie sind:

$$10^8 \lambda^{-1} = 33762,11 - 125\,521 n^{-2} - 562\,255 n^{-4} \quad (n = 3 \text{ bis } n = 6),$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 33765,38 - 125\,431 n^{-2} - 544\,679 n^{-4} \quad (n = 3 \text{ bis } n = 6).$$

Für $n = 3$ finden sich wieder Werthe, welche den rothen Rubidiumlinien entsprechen, aber zu klein sind, also auf ein

fehlendes Glied der Formel deuten. Die Differenzen der Schwingungszahlen sind: 2238, 776, 350, 193, also umgekehrt proportional der vierten Potenz der Ordnungszahl n des Paares, denn $199\,050\,n^{-4}$ ist für $n = 3, 4, 5, 6$: 2457, 777, 318, 154.

Der sichtbare Theil des Spectrums enthält zwei Serien, gegeben durch:

$$10^8\lambda^{-1} = 20939.39 - 121\,193\,n^{-2} - 134\,616\,n^{-4} \quad (n = 5 \text{ bis } n = 11).$$

$$10^8\lambda^{-1} = 21179.38 - 121\,422\,n^{-2} - 131\,799\,n^{-4} \quad (n = 5 \text{ bis } n = 11).$$

In den beiden Formeln sollten wieder die zweiten und dritten Constanten identisch sein, sodass sie eine Serie von weiten Paaren mit constanter Schwingungsdifferenz bilden, diese ist für die verschiedenen Paare: 2353, 2357, 2365, 2380, 2896. Die letzte Zahl weicht stark ab, wahrscheinlich wegen der fehlerhaften Beobachtung der Linie 5161 durch Lecoq. Diese Differenz der Schwingungszahlen ist auch hier identisch mit der des ersten Paares ($n = 3$) der Hauptserie 2238.

Durch die Serien werden drei Linien nicht aufgenommen: 6159, 6071, 5654; die Differenz der Schwingungszahlen der beiden ersten ist 2369, sie bilden also vielleicht das einzig sichtbare Glied einer zweiten Serie von Paaren.

Cäsium.

Von der Hauptserie des Cäsium war bisher nur ein Paar ($n = 4$) bekannt; wir haben noch ein weiteres Paar gefunden, von einem dritten mit Sicherheit nur eine Linie. Die Linien des Cäsium sind nur sehr kurze Zeit nach Einbringen neuer Substanz in den Kohlebogen vorhanden, sodass es sehr grosser Mengen von Cäsiumsalz bedurft hätte, um noch mehr Paare zum Vorschein zu bringen. Unter der Voraussetzung aber, dass auch beim Cäsium das Gesetz gilt, dass die Differenz der Schwingungszahlen der Paare der vierten Potenz der Ordnungszahl umgekehrt proportional sei, lässt sich die zweite Linie des dritten Paares berechnen; wir haben in der Nähe der berechneten Stelle eine unbekannte unscharfe Linie erhalten, sind aber über ihre Zugehörigkeit zu Cäsium nicht völlig sicher.

Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

Cäsium.

1	2	3	4	5	6	7
6973,9	3	5,0	<i>uR</i>	—	*6973,9	—
6723,6	2	5,0	<i>uR</i>	—	—	*6723,6
6213,4	5	0,5	<i>uR</i>	—	*6213,4	—
6010,6	4	0,3	<i>uR</i>	—	—	*6010,6
5845,1	4	0,5	<i>uR</i>	—	*5845,1	—
5664,0	3	0,5	<i>uR</i>	—	—	*5664,0
5635,1	4	0,5	<i>uR</i>	—	5634,2	—
5579,3	6	0,5	<i>uR</i>	—	—	—
(5501,9)			Lecoq		5500,6	—
5465,8	5	0,1	<i>uR</i>	—	—	5465,2
(5410,9)			Lecoq		5410,1	—
(5345,9)					5345,6	5339,1
(5310,8)					—	—
(5257,8)					—	5253,6
4593,34	3	0,05	<i>h</i>	*4593,34		
4555,44	2	0,05	<i>h</i>	*4555,44		
3888,83	4	0,1	<i>h</i>	*3888,83		
3876,73	3	0,1	<i>h</i>	*3876,73		
3617,08	5	0,3	<i>h</i>	3616,75		
3611,84	4	0,2	<i>h</i>	*3611,84		

Die Formeln der Hauptserie sind:

$$10^8 \lambda^{-1} = 31509,31 - 125\,395 n^{-2} - 486\,773 n^{-4} \quad (n = 4 \text{ bis } n = 6),$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 31473,44 - 123\,502 n^{-2} - 461\,517 n^{-4} \quad (n = 4 \text{ bis } n = 6).$$

Für $n = 3$ geben diese Formeln 8645 und 8297; nach der Analogie der anderen Spectren vermuthen wir, dass im Ultraroth etwa 100 bis 200 Ångström'sche Einheiten höher, als diese Zahlen angeben, zwei starke Cäsiumlinien liegen. Die Differenz ihrer Schwingungszahlen müsste 5450 sein.

Die Nebenserien sind gegeben durch:

$$10^8 \lambda^{-1} = 19743,25 - 122\,869 n^{-2} - 305\,824 n^{-4} \quad (n = 5 \text{ bis } n = 11),$$

$$10^8 \lambda^{-1} = 20295,22 - 122\,801 n^{-2} - 316\,625 n^{-4} \quad (n = 5 \text{ bis } n = 10).$$

Sie sind wieder congruent, d. h. die Differenz der Schwingungszahlen je zweier Linien ist constant, nämlich: 5338, 5430, 5470, 5497, 5306, 5246; dies ist also dieselbe Differenz, welche das erste Paar ($n = 3$) der Hauptserie nach unserer Rechnung zeigt.

Fassen wir die Resultate von Beobachtung und Rechnung zusammen, so hat sich ergeben, dass alle Alkalien eine Anzahl von sehr leicht umkehrbaren Linien besitzen, welche nach unserer Formel über den ganzen Bereich des Spectrums vertheilt sind; sie bilden unsere Hauptserie. Mit Ausnahme des Lithium ist für ihre Linienpaare die Differenz der Schwingungszahlen der vierten Potenz der Ord-

nungszahl umgekehrt proportional. Die niedrigste existirende Ordnungszahl ist stets $n = 3$; nur bei Cäsium ist das entsprechende Paar nicht beobachtet, da es im Ultraroth liegt.

Ausser der Hauptserie haben Alkalien Nebenserien, und zwar Li, Rb, Cs deren zwei, Na und K deren vier; je zwei Nebenserien sind congruent (wieder mit Ausnahme des Li), sodass sie auch als eine Serie von Paaren aufgefasst werden können. Die Linien der verschiedenen Nebenserien haben sehr deutlich verschiedenes Aussehen, indem die der einen Serie nur unscharf nach Roth, die der anderen unscharf nach beiden Seiten, also viel unschärfer sind, dafür aber sich manchmal umkehren, wenn auch viel schwerer, als die Linien der Hauptserie.

Die Schwingungsdifferenz aller Paare der Nebenserien ist für jedes Element die gleiche; es ist dieselbe, welche das erste Paar, $n = 3$, der Hauptserie hat; diese Schwingungsdifferenz scheint also besonders charakteristisch für das Element zu sein. Rechnen wir die Mittelwerthe dieser Differenz aus, so ergibt sich: Na:172; K:568; Rb:2344; Cs:5450. Diese Zahlen stehen nun in Beziehung zum Atomgewicht, ihre Quadratwurzeln sind sehr nahe dem Atomgewichte proportional. Multiplicirt man die Quadratwurzeln mit 1,706, so erhält man: 23,0; 40,6; 82,6; 126, während die Atomgewichte: 22,995; 39,09; 85,2; 132,7 sind; die Atomgewichte wachsen also ein wenig stärker, als die Wurzeln aus den Schwingungsdifferenzen.

Nimmt man diese Erscheinung als gesetzmässig an, so würde folgen, dass auch die Linien des Lithium doppelt sind. Aus dem Atomgewicht des Li würde folgen, dass für die Linie 6708 der Abstand 0,7 Ångström'sche Einheiten betragen müsste, für 6103 etwa 0,6, für 4972 etwa 0,4 u. s. w. Wir bezweifeln, dass uns bei solchen Abständen die Doppelheit der Linien hätte entgehen können, obgleich die Linien des Li sehr stark verbreitert und unscharf erscheinen.

Vergleichen wir die Spectren der verschiedenen Alkalien miteinander, so tritt ausser dem homologen Bau sehr auffallend hervor, dass sowohl die Hauptserien, als die Nebenserien mit wachsendem Atomgewichte nach längeren Wellen hinrücken, worauf schon Lecoq de Boisbeaudran¹⁾ hingewiesen hat. Am deutlichsten äussert sich dies in der

1) Lecoq de Boisbeaudran, Compt. rend. 69. p. 610. 1869.

Grösse der Constanten unserer Formeln. Es seien die Formeln für die ersten Linien der Hauptserie zusammengestellt.

	A	+	Bn^{-2}	+	Cn^{-4}	Atom- gewicht
Li	43584,73	—	133 669 n^{-2}	—	1 100 084 n^{-4}	7,01
Na	41536,81	—	129 985 n^{-2}	—	803 301 n^{-4}	22,995
K	35086,55	—	126 983 n^{-2}	—	625 318 n^{-4}	39,09
Rb	33762,11	—	125 521 n^{-2}	—	562 255 n^{-4}	85,2
Cs	31501,56	—	125 077 n^{-2}	—	489 883 n^{-4}	132,7

Es zeigt sich, dass nicht nur die erste Constante, welche ja die kürzeste mögliche Wellenlänge ergibt, regelmässig abnimmt, sondern auch die beiden anderen. Dabei ändert sich die mittelste Constante B am wenigsten. Die Regelmässigkeit bleibt bestehen, wenn man durch die erste Constante durchdividirt; dann erhält man:

Li	43584,73	[	1 — 3,06688 n^{-2} — 25,24012 n^{-4}]
Na	41536,81	[	1 — 3,12939 n^{-2} — 19,33950 n^{-4}]
K	35086,55	[	1 — 3,61914 n^{-2} — 17,82216 n^{-4}]
Rb	33762,11	[	1 — 3,71781 n^{-2} — 16,65343 n^{-4}]
Cs	31501,56	[	1 — 3,97050 n^{-2} — 15,55107 n^{-4}]

Die Balmer'sche Formel für Wasserstoff würde, in diese Form gebracht, lauten:

$$27431,5 [1 - 4n^{-2}].$$

Sie würde demnach nach der Grösse der Constanten am Ende unserer Reihe stehen, während das Atomgewicht 1 sie an den Anfang derselben verweist.

Während wir mit der Zusammenstellung vorliegender Abhandlung beschäftigt waren, erhielten wir Kenntniss von Untersuchungen, welche Rydberg¹⁾ auf dem gleichen Gebiete angestellt hat. Auch er hat die Serien in den Elementen bemerkt, und stellt sie durch die Formel: $\lambda^{-1} = A + B(n + \mu)^{-2}$ dar, deren erste Glieder auch geschrieben werden können: $\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} - 2\mu Bn^{-3}$. Rydberg gibt an, die zweite Constante B , welche unserem B entspricht, sei für alle Elemente eine und dieselbe, nämlich 109 721,6, welches die Balmer'sche Formel für Wasserstoff ergibt. Führt man aber die Rechnung unter dieser Bedingung mit der Rydberg'schen Formel durch, so zeigt sich, dass sie sehr schlechte Resultate ergibt, z. B. in der Hauptserie des Kalium Differenzen von 23 Ångström'schen Einheiten zwischen Rechnung und Beobachtung auftreten. Lässt man die Beschrän-

1) Rydberg, Compt. rend. 110. p. 394. 1890; später auch Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 227. 1891.

kung fallen, dass B constant sein soll, so stimmt seine Formel nahezu so gut, wie die unsrige.

In der zweiten Publication bemerkt Rydberg auch, dass die Differenz der Schwingungszahlen mit dem Atomgewicht zusammenhänge; er gibt aber fälschlich an, dass die Grösse dieser Differenz schneller wachse, als das Quadrat des Atomgewichtes. Er gibt ferner an, dasselbe Gesetz gelte auch für die Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe. Unsere Untersuchung dieser Elemente ist nahezu abgeschlossen, aber wir finden hier das Gesetz nur so weit bestätigt, als die Differenzen schneller wachsen, als die Quadrate der Atomgewichte. Ueberhaupt scheint uns, dass Rydberg zu sehr geneigt ist, Erscheinungen bei einzelnen Elementen als allgemeines Gesetz auszusprechen; aber es bleibt doch in höchstem Grade erstaunlich und anerkennenswerth, dass er trotz der Mangelhaftigkeit des vorliegenden Zahlenmaterials so vielfach den richtigen Verhältnissen auf die Spur gekommen ist.

Es ist noch zu erwähnen, dass V. A. Julius die Constanz der Schwingungsdifferenz bei Na, Mg, Al beobachtet hat¹⁾; er fasst diese Erscheinung als Combinationstönen entsprechend auf.

Die Genauigkeit unserer Wellenlängenbestimmung und das Vorliegen des Rowland'schen Sonnenatlas haben uns veranlasst, die Linien der Alkalien mit den Fraunhofer'schen Linien zu vergleichen. Lockyer hatte angegeben, es seien in der Sonne sicher die Linien von Na und K, wahrscheinlich die von Li, Rb, Cs vorhanden. Aber diese Angabe stellt sich als nicht richtig heraus; es sind vielmehr sicher die Linien von Li, K, Rb, Cs nicht unter den Fraunhofer'schen Linien; mit Sicherheit sind nur zwei Paare der Hauptserie von Na, nämlich die D -Linien und das Paar bei 3303 und 3302 nachzuweisen. Die übrigen Natriumlinien sind alle so unscharf, dass sich über sie nicht volle Sicherheit gewinnen lässt; indess scheint es uns, dass die Nebenserien in der Sonne nicht vertreten sind. Uns scheint dieser Fall von besonderem Interesse zu sein, da er auf eine mögliche Trennung der verschiedenen Serien hindeutet, was andererseits beweisen würde, dass die verschiedenen Serien von verschiedenen gebauten Molecülen emittirt werden.

Hannover, Technische Hochschule, im Mai 1890.

1) V. A. Julius, Ann. de l'ec. Polyt. de Delft. 5. p. 118. 1889.

Nachtrag. Auch in den Nebenserien tritt die gesetzmässige Aenderung der Constanten von einem Element zum andern deutlich hervor, wenn man die ersten und zweiten Nebenserien sondert. Da bei Rb und Cs nur eine Nebenserie bekannt ist, wird man sie für die erste halten müssen, da diese stets stärker ist. Folgende Tabelle enthält alle Constanten.

	Erste Constante			Zweite Constante			Dritte Constante		
	Hauptserie	1. Nebenserie	2. Nebenserie	Hauptserie	1. Nebenserie	2. Nebenserie	Hauptserie	1. Nebenserie	2. Nebenserie
Li	43584	28586	28666	133 669	109 625	122 391	1 100 084	1 847	231 700
Na	41536	24476	24549	129 985	110 122	120 726	803 301	3 257	197 913
K	35086	21991	22021	126 983	114 450	119 393	625 318	111 241	63 243
Rb	33764	20939	—	125 521	121 193	—	562 255	133 207	—
Cs	31483	19743	—	125 077	122 869	—	489 883	311 224	—

Hier tritt die Gesetzmässigkeit deutlich hervor; die erste Constante nimmt in allen drei Serien mit wachsendem Atomgewicht ab, d. h. alle Serien rücken nach dem rothen Ende des Spectrums. Die zweite und dritte Constante nehmen für die Hauptserie und die zweite Nebenserie ebenfalls ab, für die erste Nebenserie dagegen zu, d. h. die Linien der Hauptserie und der zweiten Nebenserie wirken enger aneinander mit wachsendem Atomgewicht, die der ersten Nebenserien rücken weiter auseinander.

Die mittlere Constante schwankt überhaupt nur zwischen 110 und 134, ändert sich also vom Mittel nur um 10 Proc. Wir finden, dass sie auch für die übrigen Elemente, welche wir bisher untersucht haben, um den Werth 120 schwankt.

Wir haben unsere Wellenlängen nicht auf das Vacuum reducirt, weil nach den Beobachtungen von Ketteler die Veränderlichkeit des Brechungsexponenten der Luft mit der Wellenlänge ausserordentlich gering ist; wollte man die Reduction vornehmen, so wären unsere Wellenlängen mit dem Factor 1,000 295 zu multipliciren, unsere Constanten durch dieselbe Zahl zu dividiren. Die Veränderlichkeit des Factors würde höchstens die letzte Stelle unserer Wellenlängenangaben um eine Einheit ändern.

**X. Ueber die Dicke von cohärenten Oelschichten
auf der Oberfläche des Wassers;
von W. C. Röntgen.**

Ein von Lord Rayleigh am 27. März l. J. vor der Royal Society gehaltener Vortrag, von dem ich durch die No. 1071 der „Nature“ Kenntniss erhielt, sowie eine in Wied. Ann. Bd. 40 erschienene Abhandlung des Hrn. Sohncke riefen bei mir Versuche in das Gedächtniss zurück, welche ich vor mehreren Jahren über das von den beiden genannten Herren behandelte Thema, nämlich über die Dicke der auf einer Wasseroberfläche ausgebreiteten Oelschichten, gemacht habe. Ich gestatte mir kurz über diese und einige neuerdings hinzugefügte Versuche zu berichten.

Hält man eine offene mit Aethyläther halb gefüllte Flasche dicht über einem grossen Gefäss mit reinem Wasser und neigt die Flasche so, wie wenn man Aether auf die Wasseroberfläche ausgiessen wollte, so bemerkt man, bevor flüssiger Aether ausfliesst, dass auf der Wasseroberfläche Wellen entstehen. Die Erscheinung wird durch die aus der Flasche ausströmenden, von dem Wasser theilweise absorbirten Aetherdämpfe verursacht und ist bereits von van der Mensbrügge beobachtet, als derselbe einen Tropfen Aether über der Oberfläche des Wassers verdampfen liess.

Die Erscheinung lässt sich besser wahrnehmen, wenn man einen Trichter mittlerer Grösse mit nicht zu engem Hals dicht über dem Wasser aufstellt, einen recht lockeren Wattebausch, der mit Aether getränkt ist, hineinlegt und das Gefäss mit Wasser so aufstellt, dass man die Oberfläche im reflectirten Himmelslicht beobachten kann. Falls die Oberfläche des Wassers rein war, sieht man unter der Oeffnung des Trichters eine kleine Vertiefung, von welcher sich concentrische Wellen ausbreiten. Bringt man dann eine Spur von Fett oder Oel auf die Oberfläche des Wassers, wozu häufig das Berühren mit dem Finger genügt, so ändert sich die Erscheinung; die Vertiefung ist zwar geblieben, aber

die sich ausbreitenden Wellen sind ersetzt durch einen sehr scharf begrenzten Kreis von constant bleibendem Durchmesser; die vom Kreis umschlossene Fläche liegt mit Ausnahme der centralen Vertiefung etwas höher als die übrige Oberfläche. Jede Bewegung des Wassers scheint aufgehört zu haben; verfolgt man aber die Bahn von kleinen im Wasser suspendirten und aufsteigenden Theilchen, so beobachtet man, dass diese Ruhe nur eine scheinbare ist: gelangen solche Theilchen an einer innerhalb des Kreises gelegenen Stelle an die Oberfläche, so werden sie im Augenblick, wo sie die Oberfläche erreichen, mit grosser Geschwindigkeit in genau radialer Richtung bis an den Rand der kreisförmigen Fläche fortgeschleudert. Sind sie dort angekommen, so treten sie Wirbelbahnen durchlaufend wieder in das Innere der Flüssigkeit ein. Entfernt man den Trichter, so zieht sich der Kreis rasch zusammen.

Der Durchmesser des Kreises hängt von der Menge des ausgebreiteten Fettes ab; je mehr Fett man auf die Oberfläche bringt, desto kleiner wird der Kreis, und schliesslich verschwindet er ganz, sodass nur noch die centrale kleine Vertiefung übrig bleibt. Die Menge Fett, die man braucht, um den Kreis zu erzeugen, ist so gering, dass die auf der Oberfläche ausgebreitete Schicht noch viel zu dünn ist, um die bekannten Interferenzfarben zeigen zu können; folglich gibt der beschriebene Versuch ein äusserst empfindliches Mittel ab, um Spuren von Fett auf einer Wasseroberfläche nachzuweisen.

Die Erklärung dieser Erscheinung dürfte folgende sein: Die aus der Trichteröffnung ausströmenden Aetherdämpfe durchbrechen die oberflächliche Schicht, so lange dieselbe eine gewisse Dicke nicht erreicht hat, und werden dann von dem Wasser theilweise absorbirt. Die concentrirte Aetherlösung breitet sich auf der Oberfläche des Wassers rasch nach allen Seiten aus und drängt die Fettschicht zurück; da aber auch die letztere sich auszubreiten und die Stelle, von welcher sie verdrängt wurde, wieder einzunehmen sucht, so wird ein Gleichgewichtszustand eintreten, bei welchem eine weitere Ausdehnung der Aetherlösung durch die Schicht verhindert wird.

Mit dieser Erklärung stimmt überein, was man mit Hülfe der Töpler'schen Schlierenmethode beobachten kann. Man sieht mit diesem Apparat, wie der Aetherdampfstrahl an der Wasseroberfläche abprallt, und nicht von dem Wasser absorbiert wird, wenn die Oberflächenschicht eine gewisse Dicke erreicht hat und nicht durchbrochen wird. Ist dagegen die Schicht dünner, sodass ein Kreis entsteht, so treten im Wasser durch den aufgenommenen Aether Schlieren auf, und zwar, wie ich wahrgenommen zu haben glaube, an der Peripherie des Kreises; dort dringt die innerhalb des Kreises nur an der Oberfläche vorhandene Aetherlösung in das Innere des Wassers ein.

Die mitgetheilte Erklärung wird wohl in der Hauptsache richtig sein, sie ist aber unvollständig. So lässt sie z. B. die Fragen offen: weshalb löst und zerstört der Aether die aus Fett oder Oel bestehende Schicht nicht, sodass das Hinderniss für die Absorption im Wasser entfernt wird, und weshalb umschliesst der Kreis eine so scharf begrenzte, erhöhte Fläche. Man ist geneigt, die erste Frage mit Hülfe der Annahme zu beantworten, dass das Oel durch die Wirkung des Wassers und der Luft modificirt wird; diese Ansicht ist bei einer ähnlichen Gelegenheit bereits von Hrn. Quincke ausgesprochen worden. Um die Erhöhung der Flüssigkeit innerhalb des Kreises zu erklären, wird man wohl annehmen müssen, dass ein hydrostatischer Druck nöthig ist, um der Differenz der Kräfte, mit welcher sich die Fettschicht resp. die Aetherlösung auf der Oberfläche auszubreiten suchen, das Gleichgewicht zu halten; indessen stösst man mit diesem Erklärungsversuch bald auf Schwierigkeiten.

Es schien mir nun der Mühe werth zu untersuchen: a) wie der Durchmesser des Kreises von der Dicke der Fettschicht abhängt; b) bei welcher Dicke die Schicht nicht mehr durchbrochen wird und c) wie dick die Schicht mindestens sein muss, um die geschilderte Wirkung auf die Ausbreitung des Aetherdampfes auszuüben. Obwohl diese Untersuchung noch keineswegs als abgeschlossen gelten darf, möchte ich doch schon jetzt darüber Einiges mittheilen, weil ich im Augenblick mit anderen Sachen zu sehr beschäftigt bin, um sie beenden zu können.

ad a. Ein 13,0 cm weites, cylindrisches hohes Glasgefäss wurde bis an den Rand mit frischem Leitungswasser gefüllt. Um eine reine Oberfläche zu erhalten, ist es nicht nöthig, das Gefäss vorher mit Hülfe von Salpetersäure und Aetznatron zu reinigen, vorausgesetzt, dass dasselbe vorher nicht eine grössere Menge von Fett oder Oel enthielt. Kleine Mengen von Fett bringt man stets sicher weg, wenn man das Gefäss kurze Zeit unter den kräftigen Strahl der Wasserleitung hält, sodass das stark brausende Wasser über den Rand des Gefässes wefliesst; die dabei fortwährend an vielen Stellen sich bildende frische Oberfläche des Wassers ist ein stets genügendes Reinigungsmittel, indem die vorhandenen, von dem Glase durch blosser Berührung mit Wasser überhaupt noch auf mechanischem Wege abtrennbaren Fettmengen sich auf der Oberfläche des Wassers ausbreiten und mit weggeführt werden.¹⁾

Ueber der Mitte der Wasseroberfläche war ein 8 cm weiter Trichter so aufgestellt, dass die Oeffnung der gerade abgeschnittenen, 0,6 cm weiten Trichterröhre circa 2 cm von der Oberfläche entfernt war. In diesen Trichter legte ich einen lockeren, reichlich mit Aether getränkten Wattebausch. Um verschiedene bekannte Fettmengen nach einander auf die Oberfläche des Wassers bringen zu können, vertheilte ich durch Reiben mit Fliesspapier eine kleine Menge Fett möglichst gleichmässig auf einem getheilten Glasstab, der vorher sorgfältig gereinigt und genau gewogen war. Eine zweite Wägung ergab die an dem Stab haftende Fettmenge. Darauf wurde der Stab bis zu einer gemessenen Tiefe langsam in das Wasser eingetaucht und der Durchmesser des auf dem Wasser entstehenden Kreises bestimmt; dann tauchte ich den Stab tiefer ein, maass den Kreis

1) Mit dieser Beobachtung stimmt die Erfahrung überein, dass eine kräftige Douche den Körper viel besser von Fett reinigt als ein Wannenbad ohne Anwendung von Seife. Die reinigende Wirkung des Wassers von Seen und Flüssen dürfte ebenfalls, wenigstens zum Theil durch die Grösse der Oberfläche verursacht sein. Fette breiten sich z. B. auf der Oberfläche von Gebirgsseen ungemein rasch aus, und diese Ausbreitung kann zu lebhaften Bewegungen von kleinen mit etwas Fett versehenen, schwimmenden Körperchen Veranlassung geben, welche den von auf Wasser geworfenen Kampherstückchen durchaus ähnlich sind.

wieder und fuhr in dieser Weise fort, bis der Kreis verschwunden war.

Bei einem solchen Versuch ergab sich Folgendes: Die ganze auf dem Stabe befindliche Fettmenge betrug 0,0007 g, die Länge des eingefetteten Theiles des Stabes 78 Theilstriche.

Eingetauchte Theilstriche	0,0	1,6	7,4	10,8	16,8	28,0,
Durchmesser des Kreises in cm	—	10,8	5,3	2,8	1,6	0,0.

Diese Resultate können lediglich benutzt werden, um sich von dem Zusammenhang zwischen Kreisdurchmesser und Schichtdicke eine ungefähre Vorstellung zu verschaffen; zu weiteren Schlüssen sind sie nicht geeignet. Würde man aus denselben z. B. die Schichtdicke berechnen wollen, welche nicht mehr von den Aetherdämpfen durchbrochen wird, so käme man zu einem nachweisbar falschen Ergebniss. Man erhält nämlich einen für die gegebenen Verhältnisse viel zu grossen Werth erstens, weil beim Eintauchen des Stabes durchaus nicht alles Fett von demselben an die Oberfläche des Wassers abgegeben wird, und zweitens, weil speciell in dem mitgetheilten Fall die abgewogene Fettmenge, da sie der menschlichen Haut entstammte, sicher noch in Wasser leicht lösliche Substanzen erhielt.

Da der Durchmesser der Kreise auch von der Menge des ausströmenden Aetherdampfes abhängig ist, so ist bei den obigen Versuchen darauf Acht gegeben, dass der Wattepropf stets mit flüssigem Aether gut getränkt war.

ad b. Die Dicke der Schicht, welche nicht mehr durchbrochen wird, hängt ebenfalls von der Aethermenge ab, welche in Dampfform der Trichteröffnung pro Secunde entströmt. Ist der Wattebausch ziemlich trocken, so verschwindet der Kreis schon bei kleinen Dicken, und andererseits kann man durch starkes Beträufeln mit Aether wieder einen kleinen Kreis erhalten, wenn derselbe schon vorher verschwunden war. Dadurch erhält die gestellte Frage einen etwas unbestimmten Charakter. Sorgt man aber dafür, dass weder zu wenig noch übermässig viel Aether vorhanden ist, und bringt man den Trichter bei aufeinander folgenden Versuchen in ungefähr gleicher Höhe über der Wasseroberfläche an, so kann man doch recht gut miteinander vergleichbare

Resultate erhalten. Auch ist zu beachten, dass das Ziel meiner Untersuchung keineswegs die Erforschung der Wirkung der Aetherdämpfe auf die Fettschicht war, sondern die Bestimmung der Dicke von solchen Schichten. Ich benutze die Aetherprobe als ein Mittel, um zu erfahren, ob die Schicht cohärent und über der ganzen Oberfläche gleichmässig verbreitet ist, indem ich annehme, dass die Schicht diese Eigenschaften hat, wenn sie an allen Stellen von den Aetherdämpfen gerade nicht mehr durchbrochen wird. Von diesem Standpunkt aus betrachtet dürfte die Frage durch die obigen Bemerkungen nicht an Interesse verloren haben.

Als Gefässe benutzte ich nahezu quadratische, 7 cm hohe Blechwannen von verschiedener Grösse. Die Oberfläche des Wassers betrug in der Wanne I 900 qcm, in der Wanne II 1800 qcm und in der Wanne III 10000 qcm. Mittelst eines dünnen, unten mit einer kleinen Oese versehenen Platindrähtchens wurde ein abgewogenes Tröpfchen Klauenöl auf die Oberfläche gebracht; die Wage gestattete Wägungen bis auf 0,01 mg, die Tabelle enthält die Gewichte auf Zehntelmilligramm abgerundet. Nach jedem Versuch überzeugte ich mich, dass alles Oel von dem Draht an die Wasseroberfläche abgegeben war. Der Trichter stand in der Nähe der einen Ecke der Wanne, und das Oel wurde an der gegenüberliegenden Ecke auf das Wasser gebracht. Zwischen je zwei aufeinander folgenden Versuchen wurde die betreffende Wanne mit frischem Wasser gefüllt.

Wanne I. 900 qcm.

Versuch 1. 0,1 mg Oel erzeugte einen Kreis.

Versuch 2. 0,2 mg Oel bildete eine Schicht, die nicht durchbrochen wurde.

Wanne II. 1800 qcm.

Versuch 1. 0,2 mg Oel erzeugte einen Kreis.

Versuch 2. 0,3 mg Oel bildete eine Schicht, die nicht durchbrochen wurde.

Wanne III. 10000 qcm.

Versuch 1. 0,8 mg Oel erzeugte einen Kreis.

Versuch 2. 1,9 mg Oel bildete eine Schicht, die nicht durchbrochen wurde.

Nimmt man in Uebereinstimmung mit allen Versuchen, aber speciell aus dem zweiten Versuch mit Wanne II den Werth 0,3 mg als diejenige Menge Oel an, die gerade genügte, um auf einer 1800 qcm grossen Wasseroberfläche eine Schicht auszubreiten, welche von dem Aetherdampf nicht durchbrochen wird, so ergibt sich die Dicke dieser Schicht zu $1,8 \cdot 10^{-7}$ cm. Lord Rayleigh findet bei seinen Versuchen, dass die Bewegung von Kampherstückchen auf der Oberfläche des Wassers verhindert wird durch die Anwesenheit von Oelschichten, deren Dicke ungefähr $2,0 \cdot 10^{-7}$ cm beträgt. Die beiden Untersuchungen führen folglich zu demselben Resultat, dass es cohärente Oelschichten von der angegebenen Dicke auf der Oberfläche des Wassers gibt.

ad c. Man kann aber noch einen Schritt weiter gehen; die Aetherprobe lässt noch dünnere Schichten als cohärent erkennen. Wenn man beobachtet, dass durch Oel, welches auf reines Wasser gebracht wird, der beschriebene Kreis an allen Stellen der Oberfläche in gleicher Grösse entsteht, so darf man meines Erachtens daraus schliessen, dass das Oel sich als cohärente Schicht von überall gleicher Dicke auf der ganzen Oberfläche ausgebreitet hat. Ich habe daher die geringste Oelmenge bestimmt, welche noch im Stande ist, einen scharf begrenzten Kreis zu erzeugen.

Die Versuche wurden mit der grössten Wanne angestellt; bei einer solchen Versuchsreihe erhielt ich folgendes Resultat:

Wanne III. 10000 qcm.

Versuch 1. 0,8 mg Oel erzeugten einen Kreis von circa 8 cm Durchmesser.

Versuch 2. 0,3 mg Oel erzeugte keinen Kreis; wurden noch 0,3 mg hinzugefügt, so ergab sich ein Kreis von grossem Durchmesser.

Versuch 3. 0,5 mg Oel erzeugte einen grossen Kreis.

Sieht man 0,5 mg als die gesuchte kleinste Oelmenge an, so ergibt sich die Dicke der Schicht, die noch als cohärent erkannt werden konnte, zu $5,6 \cdot 10^{-8}$ cm.

Bei der Berechnung der Schichtdicke ist vorausgesetzt, dass die Schicht aus Oel besteht von derselben Beschaffenheit und Dichte (0,9), welche dasselbe, bevor es sich aus-

breitete, besass, und dass die Oberfläche des Wassers anfänglich rein war. Bezüglich des letzteren Punktes bin ich auf demselben Wege zu demselben Resultat gekommen wie Lord Rayleigh: dass nämlich die Wasseroberfläche anfänglich mit keiner Schicht bedeckt war, deren Dicke vergleichbar ist mit der Dicke der später absichtlich aufgetragenen.

Es fragt sich nun, ob es nicht noch dünnere Schichten gibt. Selbstverständlich kann man viel kleinere Oelmengen als 0,5 mg sich auf dem Wasser in der grossen Wanne ausbreiten lassen, da aber in diesem Fall die Aetherprobe versagt, so fehlt es wenigstens vorläufig an einem Mittel, um nachzuweisen, dass die ausgebreitete Schicht cohärent ist und die ganze Oberfläche bedeckt. Kleine auf und in der Nähe der Oberfläche des Wassers schwimmende Staubtheilchen werden im Augenblick, wo das kleine Oeltröpfchen auf das Wasser gebracht wird, in einer von der berührten Stelle ausgehenden radialen Richtung ziemlich stark verschoben, welche Bewegung unzweifelhaft durch die sich ausbreitende Oelschicht hervorgerufen wird; würde man diese Bewegung als einen sicheren Beweis für das Zustandekommen einer zusammenhängenden Schicht auf der ganzen Oberfläche ansehen dürfen, so käme man zu Werthen für die Dicke der Schicht, welche noch beträchtlich kleiner sind als der oben angegebene. Da ich in der angedeuteten Richtung noch zu wenig Versuche gemacht habe, möchte ich die zuletzt gestellte Frage unbeantwortet lassen.

Zum Schluss stelle ich noch einige Beobachtungen zusammen, die im Laufe der Untersuchung gemacht wurden, und die sich weniger auf die Bestimmung der Dicke der Oelschichten beziehen.

Die Dicke einer vorhandenen Schicht lässt sich, wie die Aetherprobe zeigt, durch Vergrösserung der Oberfläche des Wassers verringern. Dies kann geschehen z. B. durch Ausgiessen von einem Theil des Wassers, durch Verbinden der geölten mit einer reinen Oberfläche, durch Bedecken der Oberfläche mit einem Stück reinen Filtrirpapier und Entfernen desselben.

Durch einen kräftigen über die Oberfläche geführten Luftstrom wird die Schicht zum Theil mitgenommen; folglich reinigt der Wind die Oberfläche der Gewässer von den darauf ausgebreiteten Schichten.

Steht Wasser in einem offenen Gefäss im Zimmer, so bedeckt sich dasselbe von selbst allmählich mit einer Schicht, die die geschilderte Wirkung auf Aetherdampf ausübt; dieselbe scheint aus der Luft zu stammen.

Frisch destillirtes Wasser verhält sich nicht anders als Leitungswasser.

Bringt man möglichst fettfreies Korkfeilicht auf die Oberfläche des Wassers und erzeugt in der oben angegebenen Weise einen Kreis, so ist derselbe vollständig frei von Korkstückchen; diese schwimmen auf dem übrigen Theil der Oberfläche. Eine intensive Bewegung derselben nimmt man erst dann wahr, wenn die gleichmässige Ausbreitung des Aetherdampfes durch ein an irgend einer Stelle des Stromes angebrachtes Hinderniss gestört wird.

Die Thatsache, dass äusserst kleine Oel- und Fettmengen sich begierig zu dünnen zusammenhängenden Schichten auf der Oberfläche des Wassers ausbreiten, kann möglicherweise bei verschiedenen Versuchen eine Rolle spielen; so z. B. bei Bestimmungen der Dampfspannung, oder der Reflexionsconstanten des Wassers, oder bei den Plateau-Oberbeck'schen Versuchen über die Schwingungsdauer einer Magnetnadel im Innern und an der Oberfläche des Wassers.

Würzburg, Physik. Inst. d. Univ., Juni 1890.

XI. Ueber 'sGravesande's Verfahren zur Bestimmung des Elasticitätsmoduls; von George Stradling.

In neuerer Zeit ist behauptet worden, dass die sogenannte 'sGravesande'sche Methode¹⁾ keinen Werth für die Bestimmung des Elasticitätsmoduls dünner Drähte besitzt.²⁾ Der Zweck folgender Versuchsreihe ist, die Gültigkeit dieser Methode zu prüfen unter Zugrundelegung einer von F. Kohlrausch gegebenen Formel³⁾:

$$E = \frac{1}{8} \frac{l^3}{q} \frac{\frac{P_2}{H_2} - \frac{P_1}{H_1}}{H_2^2 - H_1^2}.$$

Den Bedingungen gemäss, für welche die Formel allein Gültigkeit hat, wurden nur dünne Drähte untersucht. Der grösste Querschnitt benutzter Drähte betrug 0,0176 qmm. Jedes Ende des zu untersuchenden Drahtes wurde zwischen zwei Messingplatten eingeschraubt, welche auf einer starken Holzstange befestigt waren. An der Mitte des Drahtes hing mittelst eines kleinen Hakens eine Schale für die Gewichte P . Eine auf Spiegelglas geätzte Millimeterscala diente zur Ablesung der Senkungen H . Mit wenigen Ausnahmen wurden die Ablesungen mit blossem Auge ausgeführt.

Zur Controlle wurde der Elasticitätsmodulus der gleichen Drähte auch nach der gewöhnlichen Methode durch Verlängerung bei verticaler Aufhängung bestimmt. Die Drahtlänge im Thurm des physikalischen Instituts zu Strassburg betrug etwa 23 m. Die Schwingungen des langen Drahtes

1) Jacob 'sGravesande, *Physices Elementa Mathematica*, Leyden 1742. 'sGravesande hat nicht etwa Elasticitätsmoduln von Drähten so bestimmt, sondern er leitete mittelst seiner Methode nur einige einfache Elasticitätsgesetze ab.

2) E. Tacke, Ueber den Werth der 'sGravesande'schen Methode zur Bestimmung der Elasticitätscoefficienten dünner Drähte. Greifswald 1889.

3) F. Kohlrausch, *Leitfaden der Physik*. p. 104.

wurden von einem in Terpentinöl eintauchenden Dämpfer unschädlich gemacht. Diese Methode werden wir als die Längsmethode bezeichnen.

Die Temperaturen lagen bei Benutzung der ersten Methode nicht weit von 15°C. , und bei der zweiten ungefähr 10° niedriger.

I. Claviersaite. Querschnitt $q = 0,01744\text{ qmm}$, gefunden durch Wägen, das specifische Gewicht $= 7,7$ gesetzt.

's Gravesande'sche Methode. Länge $l = 844\text{ mm}$. Das Gewicht P bewirkte die Senkung H .

P_1 kg	H_1 mm	P_2 kg	H_2 mm	Elasticitätsmodul kg-Gewicht/qmm
0,0068	3,6	0,0368	14,05	19600
98	5,05	418	15,1	20250
118	6,05	468	16,2	20580
168	8,1	518	17,1	20850
218	9,95	568	18,05	20590
268	11,55	618	18,95	20650
318	12,95	668	19,75	20640
Mittelwerth				20450.

Die ersten Werthe werden wegen der Kleinheit von H weniger genau sein.

Weitere 17 Bestimmungen gaben $E = 20610$. Der Mittelwerth aus allen 24 ist 20560. Eine zweite Reihe von 10 Messungen, worin $l = 3223\text{ mm}$ ergibt $E = 20580$.

Die Längsmethode lieferte für dieselbe Drahtsorte bei 22670 mm Länge folgendes.

P kg	Scalaables. mm	P' kg	Scalaabl. mm	$P - P'$ kg	δl	E kg-Gew. qmm
0,3346	103,15	0,1346	115,75	200	12,60	20170
0,3846	99,95	0,1346	115,75	250	15,80	20100
0,4346	96,9	0,1846	112,60	250	15,70	20230
0,4846	93,75	0,2346	109,45	250	15,70	20230
0,5346	90,75	0,2846	106,30	250	15,55	20430
Mittelwerth						20230

Eine zweite Reihe von 5 Bestimmungen lieferte den Werth $E = 20360$. Mittel $E = 20300$.

II. Schwedischer Holzkohleneisendraht. Querschnitt $= 0,0176\text{ qmm}$. $l = 3224\text{ mm}$.

Acht Bestimmungen nach der ersten Methode gaben den Werth $E = 20450$.

Bei der Längsmethode schien es sehr schwierig, den Draht vollständig gerade zu spannen. Jedenfalls waren die Verlängerungen nicht den Belastungen proportional, und zwar nahm $\delta l / \delta P$ mit steigender Belastung immer mehr ab. Das sicherste Resultat ist $E = 19740$. In diesem Falle variiren die Ergebnisse der 's Gravesande'schen Methode nicht so viel untereinander, wie diejenigen der zweiten Methode.

III. Messingdraht. $q = 0,0100$ qmm, spezifisches Gewicht $= 8,5$ gesetzt. $l = 3224$ mm.

Neun Bestimmungen der ersten Methode liefern das Resultat $E = 9610$. Die einzelnen Werthe von E stimmen hier weniger gut miteinander überein.

Die Längsmethode ergab $E = 10140$.

IV. Messingdraht $q = 0,01505$ qmm. $l = 3224$ mm.

Erste Methode aus neun Bestimmungen $E = 9470$.

Längsmethode " " " $E = 9130$.

V. Neusilberdraht. Durchmesser direct gemessen $= 0,102$ mm. $l = 3224$ mm.

Erste Methode aus sechs Bestimmungen $E = 15380$.

Die zweite Methode ergab $E = 15680$.

Vergleichung der Resultate der zwei Methoden.

	Eisen		Messing		Neusilber
	I	II	III	IV	V
's Gravesande'sche	20560	20450	9610	9470	15380
Längs-Methode	20300	19740	10140	9130	15680

Bei der ersten Methode konnte ein Fehler durch die Senkung des Drahtes vermöge seines eigenen Gewichtes entstehen. Um diesen zu beseitigen, wurde der Draht in verticaler Richtung angespannt, und die Ausbiegung horizontal durch ein Gewicht am Faden über eine Rolle bewirkt. Mit dem schon in III gebrauchten Draht ergaben sich folgende Werthe von E :

9560, 9650, 9710, 9810. Mittelwerth 9680.

Für den Messingdraht IV bekam man:

$E = 9230, 8840, 9070, 9270, 8730$. Mittelwerth 9030.

Letzterer Wert stimmt viel besser mit dem von der Längsmethode gelieferten Resultat $E = 9130$, als der frühere 9470.

Dasselbe ergibt sich für den Draht von schwedischem Eisen, wobei man erhielt:

$$E = 19600, 19860, 19570, 19660, 19590. \text{ Mittelwerth } 19660.$$

Es scheint hiernach, dass die verticale Ausspannung des Drahtes die vortheilhaftere ist.

Durch Messung der ursprünglichen Spannung habe ich die 's Gravesande'sche Methode zu vereinfachen gesucht, wobei eine Ausbiegung genügt. Einige Resultate waren gut, aber die ursprüngliche Spannung sicher zu ermitteln, ist schwierig.

Die 's Gravesande'sche Methode ergibt sich nach vorliegenden Messungen bei dünnen Drähten als durchaus brauchbar, wie sich eigentlich von selbst versteht, da die angewandte Formel richtig ist. Wenn Hr. Tacke zu andern Ergebnissen gelangte, so liegt das an seinen ungeeigneten Versuchsbedingungen.

Strassburg i. E., Juli 1890.

XII. *Ueber die Homogeneität des Stahles;* *von Paul Gruner.*

Hr. Krupp hatte die Gefälligkeit, einige Stücke Gussstahl zum Zwecke einer Untersuchung ihrer Homogeneität in genau angegebener Weise herstellen zu lassen. Diese Stücke waren zur Ergänzung einer Arbeit von Hrn. Hennig¹⁾ bestimmt, gelangten aber damals nicht mehr zur Benutzung. Hr. Prof. F. Kohlrausch gab mir dieselben zur Untersuchung.

Es waren Cylinder, bei denen die Richtung des Gusses angegeben war, und flach gegossene Ringe. Zwei Cylinder aus englischem Gussstahl von derselben Gestalt wurden auch zur Untersuchung beigezogen.

Die Methode war dieselbe, wie in der oben erwähnten Abhandlung von Hrn. Hennig. Die Stahlstücke wurden successive verkleinert, sei es durch Abätzen mit verdünnter Salpetersäure, sei es durch mechanisches Zerlegen. Das specifische Gewicht wurde durch Wägung in Luft und Wasser bestimmt. Die bei der mechanischen Zerlegung nicht zu vermeidende Erschütterung und Erwärmung des Stückes übt, wie sich aus den Messungen am Cylinder III, sowie aus Versuchen von Hrn. Hennig ergibt, keinen wesentlichen Einfluss auf die Dichtevertheilung aus. Die Wägung in Luft liess sich mit einem calibrierten Gewichtssatz bis auf 0,1 mg genau ausführen; bei der Wägung in Wasser wurde die Temperatur desselben auf 0,1° bestimmt; die Stücke waren an einem Eisendraht von ca. 0,2 mm Durchmesser aufgehängt. Zur Entfernung der Luft im Wasser, sowie der an den Stahlstücken anhaftenden Luftbläschen, wurde das Wasser mit dem darin hängenden Stück unter der Luftpumpe zum Sieden gebracht; das Wasser musste zu diesem Zwecke auf ca. 40 — 50° erwärmt werden; nach dem Auspumpen zeigte sich das Stück meist schwach angelaufen, was aber auf die

1) Hennig, Wied. Ann. 27. p. 321. 1855.

Dichte keinen merklichen Einfluss haben kann. Die Messungen wurden meist zwei- bis dreimal wiederholt; im allgemeinen beschränken sich die Beobachtungsfehler auf die vierte Decimale.

Die Tabellen enthalten die angenäherten Gewichte, sowie die zugehörigen Dichten bei 15°. Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende sechs Stahlstücke:

Zwei Cylinder (mit I und II bezeichnet) aus englischem Gussstahl; Höhe = 76 mm; Durchmesser = 22 mm.

Zwei Cylinder (III und IV) aus mittelhartem Tiegelgussstahl von Krupp; nach dessen Angabe aus rohem Guss, nicht verschmiedet, sondern nur ringsum überdreht. Beim Guss stand die Cylinderaxe vertical; die nach oben liegende Fläche war markirt; Höhe = 100 mm; Durchmesser = 25 mm.

Zwei Ringe mit rechteckigem Querschnitt (I und II), aus demselben Stahl. Die Ebene des Ringes lag beim Guss horizontal. Aeusserer und innerer Durchmesser = 100 mm, resp. 70 mm. Höhe des Ringes = 15 mm.

Cylinder I und II, aus englischem Gussstahl.

Mehrmals concentrisch, parallel zur Cylinderaxe abgeätzt; die Endflächen waren dabei zum Schutz mit Wachs überzogen.

I	Gew.	Dichte	II	Gew.	Dichte
Ganz.	233 g	7,8352	Ganz.	234 g	7,8357
Abgeätzt	224	7,8363	Abgeätzt. . . .	193	7,8351
Weiter abgeätzt	199	7,8351	Weit. abgeätzt	115	7,8349
" "	134	7,8347	" "	50	7,8374
" "	50	7,8356	" "	32	7,8350

Cylinder III, von Krupp, nicht gehärtet.

Senkrecht zur Axe halbirt, hierauf nochmals halbirt.

Obere Hälfte . .	179 g	7,8237	Untere Hälfte .	176 g	7,8238
Oberstes Viertel	87	7,8239	Drittes Viertel	83	7,8235
Zweites "	83	7,8251	Viertes "	83	7,8234

Cylinder IV, von Krupp.

Senkrecht zur Axe in vier Theile zerlegt; davon zwei gegenüberliegende glashart gemacht, gleichzeitig mit Ring I; hierauf alle vier Viertel zusammen abgeätzt.

IV	Weich	Hart	Abgeätzt
1. Viertel	79 g 7,8183	79 g 7,7836	62 g 7,7837
2. "	79 g 7,8182		67 g 7,7895
3. "	79 g 7,8181	79 g 7,7924	64 g 7,7754
4. "	79 g 7,8184		67 g 7,7905

Anmerkung. Die Abweichung der harten abgeätzten Stücke rührt nicht von Beobachtungsfehlern her, da sich bei späterer Wiederholung der beiden Messungen dieselbe Differenz ergab.

Ring I, von Krupp.

In vier Sektoren zerlegt, wovon zwei gegenüberliegende glashart gemacht wurden (gleichzeitig mit Cylinder IV); dann alle vier gleichzeitig abgeätzt.

I	Weich	Hart	Abgeätzt
1. Sector	111 g 7,8216	111 g 7,7657	63 g 7,7594
2. "	113 g 7,8210		82 g 7,7692
3. "	113 g 7,8215	113 g 7,7673	71 g 7,7583
4. "	111 g 7,8209		

Ring II, von Krupp.

Ebenso behandelt wie Ring I; zwei Sektoren für sich gehärtet.

II	Weich	Hart	Abgeätzt	Weiter abgeätzt
1. Sector	114 g 7,8207	114 g 7,7628	78 g 7,7698	43 g 7,7719
2. "	112 g 7,8207		81 g 7,8143	49 g 7,7942
3. "	114 g 7,8207	114 g 7,7631	76 g 7,7672	42 g 7,7727
4. "	115 g 7,8212		83 g 7,8134	51 g 7,7909

Aus den vorstehenden Tabellen ergeben sich folgende Resultate:

1. Zunächst zeigt sich, dass die Stahlstücke von Krupp unter sich ein höchstens um 0,9 pro mille verschiedenes specifisches Gewicht haben. Bei den englischen Stahlstücken ist die Dichte um ca. 2 pro mille höher.

2. Was die Veränderung der Dichte nach Innen anbelangt, so zeigt sich bei dem ungehärteten Krupp'schen Stahl eine Abnahme nach Innen, welche beim Abätzen einer Schicht von ca. $\frac{1}{3}$ des Gesamtgewichtes, etwa 7,5 pro mille, erreicht; die englischen Stahlcylinder zeigen nur geringe, unregelmässige Veränderungen. Ersteres fand C. Fromme¹⁾, letzteres Hennig an ihren Stahlstücken bestätigt. Die grössere Homogenität des englischen Stahles könnte übrigens eine Folge davon sein, dass die untersuchten Stücke früher vielleicht mechanisch bearbeitet worden wären, was nach Hennig's Versuchen eine Ausgleichung der Dichteschwankungen hervorruft. Die Stahlstücke von Krupp hingegen waren vor jeder heftigen Erschütterung bewahrt worden.

3. Die Richtung des Giessens scheint keinen Einfluss auf die Dichtevertheilung auszuüben.

4. Das Härten der Stücke ruft eine verhältnissmässig grosse Verminderung der Dichte hervor von ca. 3,0—8,5 pro mille; das Härten ist also, wie es auch aus der Mehrzahl der Beobachtungen Hennig's und Fromme's²⁾ hervorgeht, mit einer Volumzunahme verbunden. Jedoch ist letztere unregelmässig, bei den Ringsectoren grösser als bei den cylindrischen Stücken.

5. Bezüglich der Veränderung der Dichte nach Innen durch's Härten lassen sich keine sicheren Schlüsse ziehen, da dieselbe vollkommen unregelmässig verläuft. Bei Ring II nimmt die Dichte der harten Stücke nach Innen um ca. 1,3 pro mille zu, während sie bei den zugehörigen, weichen Stücken um ca. 4,3 pro mille abnimmt. Bei Ring I nimmt sie bei den harten und weichen Stücken ab, bei letzteren bedeutend mehr. Bei Cylinder IV endlich verhalten sich die

1) C. Fromme, Wied. Ann. 8. p. 352. 1879.

2) C. Fromme, Wied. Ann. 22. p. 371. 1884.

zwei harten Viertel unter sich selbst verschieden, während die beiden weichen Viertel übereinstimmend nach Innen abnehmende Dichte haben.

Doch zeigt sich nach den drei letzten Beobachtungsreihen, namentlich bei Ring II, dass nach Innen zu *weiche und harte Stücke* sich bezüglich ihrer Dichte *demselben Grenzwert* nähern. So z. B. beträgt die Differenz der Dichten zwischen dem ersten gehärteten und dem zweiten weichen Sector von Ring II vor dem Abätzen -0.058 , nach zweimaliger Abätzung nur noch -0.022 ; analog bei den anderen Stücken.

Hr. Hennig findet bei seinen Versuchen, dass die Dichtevertheilung der Stahlstücke durch's Härten nicht wesentlich geändert wird; die vorliegenden Beobachtungen zeigen Beispiele, bei denen der Process des Härtens hauptsächlich in den äusseren Schichten eine Abnahme der Dichte hervorruft, während die inneren Schichten nur geringe Aenderungen erleiden.

Physik. Inst. Strassburg, im Juli 1890.

XIII. *Zur Frage nach der Beschaffenheit des Spectrums des Zodiakallichtes; von H. Ebert.*

Während eines Aufenthaltes in Jamaica hat Hr. Maxwell Hall wiederholt das Spectrum des dort sehr glänzend auftretenden Zodiakallichtes beobachtet.¹⁾ Er fand ein continuirliches Spectrum ohne irgend welche helle oder dunkle Linie oder Bande, welches sich von der Gegend in der Nähe von *D* bis nach *G* erstreckte.

Trotz dieses einförmigen Charakters zeigte das Spectrum doch einige Eigenthümlichkeiten, welche auf eine besondere Natur der Lichtquelle hinzudeuten schienen: In grösserer Entfernung von der Sonne, also dort, wo das Zodiakallicht verhältnissmässig sehr schwach ist, begann das Spectrum plötzlich bei $\lambda = 561 \mu\mu$ und erstreckte sich etwa bis *G*, an Helligkeit immer mehr abnehmend und sich allmählich verlierend; dabei lag das Helligkeitsmaximum ziemlich weit nach dem rothen Ende hin, also in der Nähe des Anfangs bei 561. Näher der Sonne dagegen war die Grenze bei 561 nicht mehr so scharf ausgeprägt, sondern mehr verwaschen, das Maximum der Helligkeit trat erst bei $\lambda = 517 \mu\mu$ ein, dann erhielt sich die Helligkeit etwa bis zu $\lambda = 497 \mu\mu$ und sank erst hinter dieser Stelle bis zum allmählichen Verschwinden bei *G* herab.

Dieses plötzliche Beginnen des Spectrums im Gelb in den sonnenfernen Regionen des Zodiakallichtes und die allmähliche Verschiebung des Helligkeitsmaximums nach dem Grün zu, wenn man sich der Sonne nähert, ist Hr. Maxwell Hall geneigt, als eine charakteristische Eigenthümlichkeit des Zodiakallichtes anzusehen.

Bei dem Vergleich mit irdischen Lichtquellen ergab sich, dass die genannten Eigenschaften auch das Spectrum einer Alkoholflamme besitzt und zwar in jenen Theilen, wo sich neben der blauen eine schwach gelbliche Färbung der

1) Maxwell Hall, The Observatory. Nr. 159. p. 77. 1890.

Flamme geltend macht. Schwächt man die Helligkeit des ganzen Spectrums genügend ab, so rufen die Banden dieses Spectrums nahe dieselben Erscheinungen hervor, wie sie beim Zodiakallichtspectrum beobachtet wurden.

Sollte sich hiernach wirklich eine engere Beziehung zwischen dem Lichte des Zodiakallichtes und der Alkoholflamme bestätigen, so würde diese Thatsache in der That Licht über die noch sehr räthselhafte Erscheinung des Zodiakallichtes verbreiten; dieselbe würde dadurch in eine engere Beziehung zu den Kometen gebracht, von denen die meisten dieses Spectrum zeigen. Wir wissen ferner, dass wir in dem Spectrum der Alkoholflamme (Swan-Spectrum) ein Bandenspectrum der Kohle vor uns haben. Auf Grund anderweitiger Ergebnisse wurde schon wiederholt die Vermuthung ausgesprochen, dass das Zodiakallicht ein die Sonne umgebender Meteor- oder Staubring ist. Kommt diesem nun das Spectrum des Kohlenstoffs zu, so wäre auch erklärlich, dass sich im Sonnenspectrum die Absorption des Kohlenstoffs z. B. in dem dunklen Hintergrund der G-Linie bemerklich macht.¹⁾

Es fragt sich aber, ob die von Hrn. Hall angegebenen Kriterien wirklich beweiskräftig sind für die Annahme einer besonderen Beschaffenheit der ausserirdischen Lichtquelle. Wenn wir das Spectrum des Zodiakallichtes studiren, so beobachten wir eine sehr schwache Lichtquelle durch die Erdatmosphäre hindurch. Dabei müssen sich zwei Umstände störend geltend machen:

1) die verschiedene *Empfindlichkeit des Auges* für die Strahlen der verschiedenen Wellenlängen,

2) die *elective Absorption der Erdatmosphäre*.

Beide Umstände bedingen *gemeinsam*

a) die Lage der scheinbaren Enden des Spectrums,

b) die Vertheilung der Helligkeit in den einzelnen Theilen desselben.

Untersuchen wir die Erscheinungen, zu denen die Verbindung beider Umstände 1) und 2) in den einzelnen Fällen führt, etwas genauer:

1) Vgl. H. W. Vogel, Ber. Berl. Acad. 21. p. 527. 1888. Beibl. 12. p. 788. 1888.

a) Die Empfindlichkeit des normalen Auges nimmt von der Mitte des Spectrums, wo sie am grössten ist, nach beiden Seiten hin ab; die Abnahme ist nicht ganz gleichmässig, sie findet nach dem Roth hin etwas schneller statt. Tragen wir die Wellenlänge als Abscissen, die den eben merklichen Empfindungen entsprechenden Energiemengen als Ordinaten auf, so erhält man eine Curve (die Reizschwelencurve) von der Gestalt R Fig. 1. (Die Curvenordinaten sind der Raumersparniss wegen etwas kürzer, der Anstieg der Curve also etwas weniger steil

gezeichnet, als der Wirklichkeit entspricht. Hr. R. Emden hat die für mein Augegeltenen Energiewerthe¹⁾ in einer Curve im wahren Höhenverhältnisse zur Darstellung gebracht.²⁾) Betrachten wir zunächst ein continuirliches Spectrum ohne Absorptions-

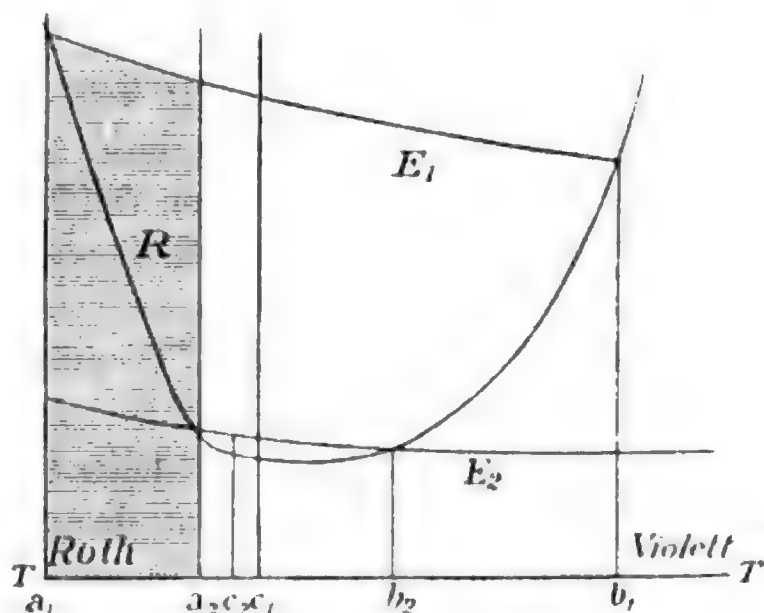


Fig. 1.

banden. Der Abfall der wahren Energie kann für ein continuirliches Spectrum innerhalb des sichtbaren Theiles als ein gleichmässiger ohne Maxima und Minima und ohne Wendepunkte betrachtet werden. Stellt die Curve E_1 die Energievertheilung für einen, E_2 diejenige für einen anderen Werth der absoluten Helligkeit der Lichtquelle dar, so sind die Enden des sichtbaren Spectrums durch die Punkte $a_1 b_1$ bzw. $a_2 b_2$ bestimmt, in denen die Curven E_1 bzw. E_2 die Reizschwelencurve R schneiden. Liegt aber an der Stelle $a_1 a_2$ des Spectrums ein dunkler Absorptionsstreifen, so scheint das Ende des Spectrums dauernd an der Stelle a_2 zu liegen, während die absolute Intensität des Spectrums von den Werthen E_2 bis zu den Werthen E_1 steigt; erst

1) H. Ebert, Wied. Ann. 33. p. 136. 1888.

2) R. Emden, Wied. Ann. 36. p. 214. Taf. II. Fig. 9. 1889.

wenn die Gesammthelligkeit grösser, als der Curve E_1 entspricht, geworden ist, setzt sich jenseit der Wellenlänge a_2 das Spectrum in das Roth hin fort: Durch das Zusammenwirken von electiver Absorption und dem Empfindlichkeitszustand des Auges kann die Grenze des sichtbaren Spectrums für sehr verschiedene absolute Helligkeiten der Lichtquelle *an derselben Stelle liegen*.

Etwas Analoges gilt auch für den Fall, dass wir das Spectrum auf die photographische Platte wirken lassen, denn auch für diese muss die einfallende Energie eine Empfindlichkeitsschwelle überschreiten, welche für die verschiedenen Farben sehr verschieden hoch liegt; hier complicirt sich die Erscheinung gewöhnlich noch dadurch, dass die entsprechende Curve nicht einfach an beiden Enden ansteigt, sondern innerhalb des Empfindlichkeitsbezirkes Maxima und Minima aufweist.

b) Die Fig. 1 zeigt, dass vermöge der Gestalt der Reizschwellen- und der Energiecurve schon eine einfache Veränderung der Helligkeit der Lichtquelle genügt, eine Verschiebung der relativen Lage des scheinbaren Helligkeitsmaximums innerhalb der Grenzen des Spectrums herbei zu führen; während das scheinbare Maximum bei E_1 beinahe in der Mitte des Spectrums $a_1 b_1$, etwa bei c_1 liegt, ist es bei der E_2 entsprechenden geringeren Helligkeit etwas nach dem Roth zu gerückt und scheint fast am rothen Ende des sichtbaren Spectrums $a_2 b_2$, bei c_2 zu liegen.

Diese scheinbaren Verschiebungen des Helligkeitsmaximums werden noch gesteigert, wenn sich zu dem Einflusse der verschiedenen Empfindlichkeit des Auges derjenige einer an den verschiedenen Stellen verschieden starken Absorption gesellt. Wäre das Weber-Fechner'sche Gesetz für alle Helligkeitswerthe streng gültig, so könnte die Verminderung der gesammten Helligkeit allerdings nichts an dem Helligkeitsverhältniss der Spectralregionen, wo Absorption stattfindet, und derjenigen, wo keine stattfindet, ändern. Infolge der Abweichungen des Weber-Fechner'schen Unterschiedsschwellengesetzes macht sich aber bei stark herabgesetzter Gesammthelligkeit die Absorption an einer Stelle relativ viel mehr geltend, als bei grösserer Helligkeit, sodass schliess-

lich diejenigen Stellen des Spectrums die hellsten sein werden, an denen keine Absorption stattfindet.

So kann sich infolge electiver Absorption das scheinbare Helligkeitsverhältniss verschiedener Theile des Spectrums bei Veränderung der Gesammthelligkeit vollkommen umkehren. Nehmen wir z. B. an, das Spectrum habe einen breiten aber sehr schwachen Absorptionsstreifen, der das ganze Grün bedeckt. Bei grosser Gesammthelligkeit kann trotz dieser Absorption das Grün heller erscheinen als die anderen Farben, z. B. eine Stelle im Roth, wo keine Absorption stattfindet, weil das Auge für Grün empfindlicher ist als für Roth.

Vermindert man die Gesammthelligkeit, so bleibt zwar das Intensitätsverhältniss aller Farben ungeändert, aber infolge des grösseren Werthes der Unterschiedsschwellen bei geringeren absoluten Helligkeitswerthen hebt sich der Absorptionsstreifen mehr hervor. Hierin liegt z. B. der Grund für die Thatsache, dass schwache Absorptionsstreifen schwer zu sehen sind, wenn das Gesichtsfeld zu hell ist; man schwächt dann vortheilhaft das einfallende Licht etwas ab, indem man z. B. den Spalt verengert; dadurch wird allerdings zu gleicher Zeit das Spectrum farbenreiner.

Bei Beobachtung der atmosphärischen Absorptionslinien kommt noch ein Umstand hinzu: Beobachten wir das Dämmerlicht und steht die Sonne tief unter dem Horizont, so ist erstens die Gesammthelligkeit gering, ausserdem aber haben die Strahlen, welche das Spectrum liefern, einen längeren Weg in den unteren Theilen der Atmosphäre zurückgelegt; beide Umstände wirken in demselben Sinne, der Einfluss der Absorptionslinien ist ein viel tiefer eingreifender, als bei grösserer Helligkeit des Dämmerlichtes, also bei geringerer Tiefe der Sonne unter dem Horizonte.

Untersuchen wir demnach spectroscopisch das Dämmerlicht, so sind die unter 1) und 2) genannten Factoren allein im Stande, diejenigen Erscheinungen hervorzurufen, welche Hr. Hall als charakteristisch für das Spectrum des Zodiakallichtes hält, nämlich constantes Endigen des Spectrums bei derselben Wellenlänge und verschiedene Helligkeitsvertheilung in demselben bei verschiedener Tiefe der Sonne unter dem Horizont.

Um zu prüfen, ob die atmosphärischen Absorptionsbanden wirklich im Stande sind, in dem Spectrum des Dämmerlichtes die von Hrn. Hall beschriebenen Erscheinungen auch im Einzelnen hervorzubringen, habe ich eine Reihe von sehr klaren Abenden des diesjährigen Februars, an denen auch das Zodiakallicht sehr schön zu sehen war, dazu benutzt, die Veränderungen genauer zu verfolgen, welche in dem Spectrum des zerstreuten Tageslichtes vor sich gehen, wenn die Sonne allmählich immer tiefer unter den Horizont sinkt, bis endlich völlige Nacht eingetreten ist. Die erhaltenen Ergebnisse dürften keinen Zweifel darüber lassen, dass an den geschilderten Erscheinungen das schwache Dämmerlicht, welches sich bei den Beobachtungen in der Nähe des Horizontes kurz nach Sonnenuntergang oder, wie bei Hrn. Hall, kurz vor Sonnenaufgang, über das Licht des Zodiakallichtes lagert, einen wesentlichen Antheil hat, sodass wir wohl nicht berechtigt sind, die von Hrn. Hall hervorgehobenen Eigenthümlichkeiten ohne Weiteres dem Spectrum des Zodiakallichtes zuzuschreiben.

Apparat. Zu den Beobachtungen wurde ein Laboratoriumspectralapparat nach Kirchhoff und Bunsen verwendet, mit Scalenrohr und einem Collimator- und Beobachtungsfernrohr von 2,7 cm freier Oeffnung und 25 cm Fokallänge. Als dispergirender Körper diente ein Prisma aus schwerem Flintglas mit einem brechenden Winkel von 60° . Da sehr geringe Lichtmengen untersucht werden sollten, so schien es nicht angezeigt, grössere Dispersionen zu verwenden; auch entsprach bei Anwendung von nur einem Flintglasprisma die von mir getroffene Anordnung ziemlich genau der von Hrn. Hall bei seinen Beobachtungen verwendeten.

Zur Lagenbestimmung einer Stelle im Spectrum war der direkte Gebrauch der erleuchteten Scala wegen der Schwäche der ganzen Lichterscheinung von vornherein ausgeschlossen. Auch die Anwendung eines gewöhnlichen Fadens hätte im vorliegenden Falle nicht ausgereicht, weil sich derselbe von dem äusserst lichtschwachen Spectrum nicht genügend abgehoben hätte. Ich habe mich daher bei den Beobachtungen der folgenden Anordnung bedient, welche bei dem lichtschwachen Spectrum eine helle Lichtlinie, vor der

erleuchteten Scala dagegen eine dunkle Linie an genau derselben Stelle des Gesichtsfeldes liefert.

In den zur Aufnahme der Ocularblende bestimmten Spalt des Beobachtungsfernrohres *B* (Fig. 2) wird von der einen Seite her eine Blende *b* eingeschoben, welche von vorn gesehen, oben rechts noch einmal besonders gezeichnet ist.

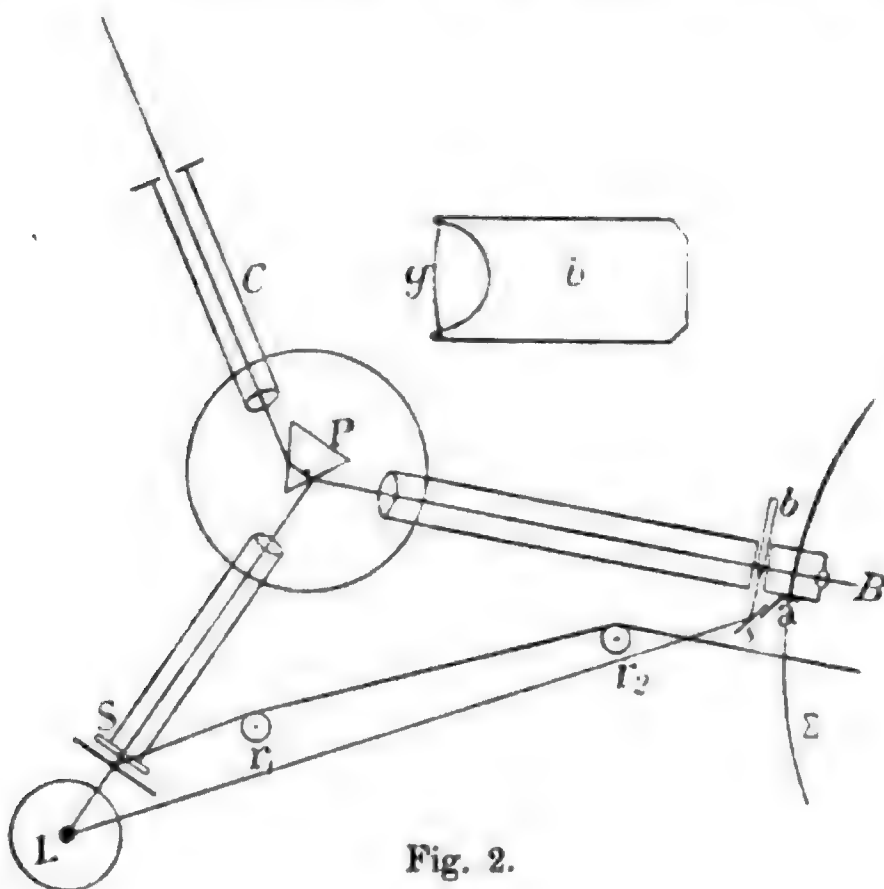


Fig. 2.

Dieselbe ist aus einem etwa 1 mm dicken Blech geschnitten und hat an ihrem linken Ende einen halbkreisförmigen Ausschnitt. Vor diesem ist ein äusserst dünner Glasfaden *g* ausgespannt. Derselbe liegt oben und unten in einer kleinen Rinne, welche in die Querfläche des Bleches *b* geschnitten ist, und ist hier mit etwas Siegelack befestigt. Der Glasfaden ist gekrümmt und zwar so, dass er genau den im Gesichtsfeld ebenfalls gekrümmt erscheinenden Spectrallinien folgt.

Auf der linken Seite des Beobachtungsfernrohres ist vor dem Spalte für die Ocularblenden ein kleiner Spiegel *s* bei *a* so befestigt, dass er leicht hin und her gedreht werden kann und in jeder Stellung stehen bleibt. Dieser Spiegel wirft Licht von der Lampe *L*, welche gleichzeitig die Scala *S* des Spectralapparates beleuchtet, in den Spalt des Beobachtungsfernrohres auf den Glasfaden. Ist das Gesichtsfeld nicht zu

hell, so erblickt das Auge eine feine Lichtlinie, die sich, ohne das Erkennen der feinsten Einzelheiten selbst eines sehr lichtschwachen Spectrums irgendwie zu beeinträchtigen, durch Drehen des Beobachtungsfernrohres B an jede beliebige Stelle des Spectrums bringen lässt; wird dann die Scala beleuchtet, so erscheint der Glasfaden schwarz auf dem helleren Hintergrunde. Das abwechselnde Beleuchten und Nichtbeleuchten der Scala geschieht durch Auf- und Niederziehen eines Schirmes vor S vermittelt des in der Figur nur schematisch angedeuteten Schnurlaufes r_1 und r_2 , ohne dass das Auge das Ocular zu verlassen braucht; der Schirm Σ schützt vor störendem Licht; die Lampe L ist mit einem Schwarzblechcylinder umgeben, welcher oben ein kegelförmiges, weit übergreifendes Dach trägt, sodass auch möglichst wenig Licht im Zimmer zerstreut wird.

Die Anwendung eines seitlich beleuchteten Glasfadens hat ausser dem genannten Vorzug, dass er je nach Bedürfniss hell auf dunklem Grunde oder dunkel auf hellem Grunde erscheint, vor den gewöhnlich verwendeten Cocon- oder Spinnefäden den Vorthail, dass sich seine Gestalt stets der Krümmung der Spectrallinien anpassen lässt und dass er nicht merkbaren Veränderungen durch Temperatur- und namentlich Feuchtigkeitseinflüsse unterworfen ist; bei beliebigen Lagenänderungen des Fernrohres gegen die Horizontale biegt sich ferner ein solcher Glasfaden viel weniger als Cocon- oder Spinnefäden durch. Die Glasfäden kann man bis zu äusserster Feinheit herstellen¹⁾; bei den vorliegenden Versuchen kam ein solcher von etwa $\frac{1}{100}$ mm Dicke zur Verwendung. Wegen der Feinheit des Fadens und der geringen Menge des von ihm aufgefangenen Lichtes gibt das Eindringen des schmalen Lichtbündels von der Seite her in das Beobachtungsfernrohr auch nicht Veranlassung zum Auftreten von störenden Reflexen in demselben.

Unter Umständen ist es bequem, die Lichtlinie nur durch einen Theil des Spectrums gehen zu lassen; dann neigt man den Spiegel so, dass nur von der oberen oder unteren Hälfte des Glasfadens Licht ins Auge reflectirt wird.

1) Ueber Vorschriften hierüber vgl. Shenstone-Ebert, Anleitung zum Glasblasen p. 75. 1887.

Die beschriebene Vorrichtung zum Einstellen kann leicht an jedem Spectralapparate angebracht werden.

Der Spectralapparat war mit der Lampe auf einer schiefen Ebene befestigt, deren Neigung gegen die Horizontalebene durch Stellschrauben verändert und an einem Gradbogen abgelesen werden konnte. Das Ganze stand auf einer horizontalen Drehscheibe, sodass das Collimatorfernrohr leicht nach jedem Punkte des Horizontes gerichtet werden konnte.

Beobachtungen. Zunächst hatte ich mich davon zu überzeugen, dass bei meinen Versuchen weder das Licht fremder Lichtquellen, noch das Licht des Zodiakallichtes selbst einen störenden Einfluss hatte. Vor dem nach Westen gelegenen Fenster des Erlanger Laboratoriums, von dem aus ich beobachtete, lag zwar ein Theil der durch Gas erleuchteten Stadt, doch wurde das Gesichtsfeld des gewöhnlich mit $10\frac{1}{2}^{\circ}$ Elevation aufgestellten Apparates völlig dunkel, wenn der Dämmerungsbogen den westlichen Horizont erreichte und völlige Nacht eintrat. Alsdann erschien das Zodiakallicht so schön, als es in unseren Breiten überhaupt nur zu sehen ist, und konnte bis zur Plejadengruppe verfolgt werden; wurde aber abwechselnd auf dieses und auf die von seinem Lichtschimmer freien benachbarten Parteen des Himmels eingestellt, so blieb das Gesichtsfeld vollkommen dunkel, ein genügender Beweis dafür, dass das Zodiakallicht selbst nicht die Intensität hatte, irgend eine merkbare Spectralerscheinung in dem benutzten Spectralapparate hervorzurufen. Trotzdem konnte ich, wenn ich das Spectrum des allmählich immer blasser werdenden Dämmerlichtes verfolgte, genau dieselben Erscheinungen beobachten, welche Hr. Hall beschreibt, nur in umgekehrter Reihenfolge, da er am Morgen, ich am Abend beobachtete.

Von den verschiedenen angestellten Beobachtungsreihen will ich nur eine als Beispiel nach dem Beobachtungsjournale hier mittheilen. Die Zeiten sind mittlere Erlanger Zeit, die einzelnen Stellen im Spectrum sind durch ihre Wellenlängen in $\mu\mu$ angegeben; ϵ sind die für die verschiedenen Zeiten statthabenden Bogenentfernungen des Punktes des Himmels, auf welchen der Collimator des Spectralapparates gerichtet war, von der Sonne; diese ergaben sich aus der direct gemes-

senen Elevation des Apparates und der Depression des Sonnenmittelpunktes unter dem Horizont; die letztere wurde in bekannter Weise aus der Ortszeit und den geographischen Coordinaten des Beobachtungsortes berechnet. Die Spaltbreite betrug immer 0,3 mm, wobei im diffusen Tageslicht die hauptsächlichsten Fraunhofer'schen Linien eben noch zu sehen waren.

1890 Februar 20. Luft trocken, ruhig und kalt.

5^h 45^m ($\epsilon = 13^\circ$): Grenze nach dem Roth hin bei 690, bei 665 und 635—639 atmosphärische Absorptionslinien; bei 613—600 entwickelt sich das Absorptionsband r , bei 585—576 das Absorptionsband δ ; das letztere ist schon sehr dunkel, nach dem Roth hin scharf, nach dem Violett verwaschen erscheinend. Dann folgt eine von Absorption fast freie auffallend helle Partie, grösste Helligkeit von 520—500; bei 513—504 und 494—485 sind schwache Absorptionsbanden angedeutet. 433—430 dunkle breite Linie (G); die folgenden Spectralregionen sind schon sehr schwach, äusserste Grenze bei 410.

6^h 10^m ($\epsilon = 17,5^\circ$): violettes Ende des Spectrums bei 433.

6^h 20^m ($\epsilon = 19^\circ$): rothes Ende bei 590, also sind jenseits δ noch Theile des Spectrums sichtbar; dann folgt das immer dunkler und breiter werdende Absorptionsband δ jetzt von 585 bis zu 570 sich erstreckend.

6^h 25^m ($\epsilon = 20^\circ$, der Dämmerungsbogen liegt nur noch wenige Grade über dem betrachteten Punkte des Himmels): jenseits δ ist jede Spur von Licht verschwunden, die Grenze nach dem Roth zu liegt bei 570 und bleibt hier unverändert; diese Grenze wird scheinbar immer schärfer und bestimmter. Im Grün haben sich die 5^h 45^m nur schwach angedeuteten Banden weiter ausgebreitet; am hellsten erscheint die Gegend zwischen 560 und 535. Violette Grenze immer noch bei 433.

6^h 30^m ($\epsilon = 21^\circ$; der Dämmerungsbogen erreicht die anvisirte Stelle des Himmels): Grenze nach dem Roth zu immer noch bei 570, nach dem Violett bei 433; hellste Stelle der rothen Grenze sehr nahe.

6^h 35^m ($\epsilon = 22^\circ$, tiefe Dämmerung): Gesamthelligkeit sehr schwach, Grenzen wie vorhin.

6^h 40^m ($\epsilon = 23^0$; Erscheinen der ersten Sterne): Spectrum sehr lichtschwach, aber von der gleichen Ausdehnung wie vorhin.

6^h 55^m ($\epsilon = 25,5^0$; Sterne auch tiefer am Westhimmel): letzte Spur eines Lichtscheines zwischen 570 und 433.

Volle Nacht war um 7^h 30^m ($\epsilon = 32^0$) eingetreten.

Aus der vorstehenden Beobachtungsreihe, der die anderen vollkommen entsprechend sind, geht hervor, dass die Grenzen des Spectrums des Dämmerlichtes, wenn die Helligkeit desselben erst einmal unter eine gewisse Grenze gesunken ist, ziemlich constant an denselben beiden Stellen verharren; die Lage der Grenze nach dem Roth hin ist durch die Lage der Regenbande δ bedingt, diejenige nach dem Violett durch den dunklen Schatten, welcher bei niedrigem Sonnenstande die Linie G umhüllt. Die Lage des brechbareren Endes von δ hängt von der Grösse des mittleren atmosphärischen Dunstdruckes ab; zur Zeit der Beobachtungen war sehr wenig Wasserdampf in der Luft, die Regenbande reichte nur bis 570.

In niedrigeren Breiten ist der mittlere Dampfgehalt der Atmosphäre im allgemeinen ein viel grösserer und die Wasserdampfbande δ erstreckt sich viel weiter in das Grün hinein. Daher dürfte trotz der grösseren Abweichung in der Wellenlänge die von Hrn. Hall bei 561 beobachtete Grenze ebenfalls durch diese Bande bedingt sein, womit das auch hier beobachtete Verhalten übereinstimmen würde, dass die durch sie bedingte Grenze bei tieferem Sonnenstand verhältnissmässig scharf erscheint (von 6^h 25^m an), bei höherem dagegen immer verwaschener, weil dann mehr und mehr Licht durch ihr nach dem Violett zu sich allmählich abschattirendes, wenig absorbirendes Ende dringt. Die von mir bei 433 beobachtete violette Grenze ist identisch mit der von Hrn. Hall nach 431 verlegten und wird bedingt durch das Vorhandensein eines tiefen Lichtminimums im Spectrum. Auch die Vertheilung der Intensität war bei mir dieselbe, wie bei Hrn. Hall; die von mir bei höherem Sonnenstande gesehene hellste Partie erstreckte sich etwa von 520 bis 500, was der von Hrn. Hall angegebenen Gegend zwischen 517 und 497

entspricht. Wie weit man die Erscheinung verfolgen kann (Hr. Hall beobachtete noch in Abständen von $\varepsilon = 50^\circ$ von der Sonne), hängt natürlich von rein individuellen Verhältnissen ab, der Empfindlichkeit und Uebung des Auges, der Lichtstärke des verwendeten Apparates und der Durchsichtigkeit der Luft.

Es ergeben sich also vollkommen die oben geschilderten und auch von Hrn. Hall beobachteten Erscheinungen, wodurch wohl die Vermuthung begründet sein dürfte, dass auch bei den von Hrn. Hall angestellten Zodiakallichtbeobachtungen das zerstreute Tageslicht einen wesentlichen Antheil an dem Zustandekommen der Erscheinung gehabt hat. Bestärkt wurde ich in dieser Vermuthung durch die Angabe des Hrn. Hall, dass es ihm möglich war, von dem Lichte des Zodiakallichtes in einer scheinbaren Entfernung von 50° von der Sonne ein objectives Spectrum auf einer gegenüberstehenden Wand zu entwerfen, auf dem er durch Papierstreifen den Beginn und das Ende des Spectrums bezeichnen konnte. Nach allen bisher über das Zodiakallicht vorliegenden Erfahrungen ist das Licht desselben selbst in den Tropen nicht so hell, dass der genannte Versuch lediglich mit seinem Lichte möglich erscheint. Auch spricht Hr. Hall selbst am Schlusse seiner Abhandlung die Vermuthung aus, dass das „Twilight“ einen nicht unbeträchtlichen Antheil an den von ihm wahrgenommenen Erscheinungen haben könnte.

Ich glaube, dass man nicht nur in dem vorliegenden Falle, sondern überhaupt bei der Beobachtung lichtschwacher Objecte, namentlich in der Nähe des Horizontes, der verschiedenen Empfindlichkeit des percipirenden Apparates und der electiven Absorption der Erdatmosphäre immer Rechnung tragen muss, z. B. bei dem Studium der Spectra von Kometen, welche nur in der Nähe der Sonne zu beobachten sind. Es wäre wünschenswerth, wenn im kommenden Herbst, wo das Zodiakallicht auch in unseren Breiten wieder am Morgenhimmel sichtbar sein wird, an geeignet gelegenen und entsprechend ausgerüsteten Observatorien die Aufmerksamkeit auf die hier hervorgehobenen Momente gerichtet würde

Phys. Inst. d. Univ. Erlangen, im Juli 1890.

XIV. *Etn Vorlesungsversuch aus dem Gebiete der physikalischen Geographie (Bildung der Schlammvulkane und der Mondringgebirge);*
von H. Ebert.

Im Folgenden möchte ich mir erlauben, einen Vorlesungsversuch zu beschreiben, welcher die Ueberfluthungserscheinungen einer gegen eine feste, flache Einschliessung brandenden, mit festen suspendirten Theilchen beladenen Flüssigkeit oder eines im Erstarren begriffenen geschmolzenen Materiales erläutert.

Wenn eine Flüssigkeit über ihre Umgebung übertritt, so lässt sie bei nicht zu raschem Zurückgehen in ihr suspendirte Theilchen auf der Inundationsfläche liegen, oder wenn sie sich im Schmelzflusse befindet, bleibt ein Theil von ihr im erstarrten Zustand zurück. Wird der Flüssigkeitsspiegel dadurch wieder gehoben, dass an einer Stelle von neuem Flüssigkeit zuströmt, so entsteht eine nach der Peripherie vordringende Welle; diese brandet an den liegen gebliebenen festen Partikeln oder den erstarrten Massen empor, bei weiterem Zufluss übersteigt die Flüssigkeit die Einschliessung und setzt von neuem Material ab. So entsteht allmählich längs der Brandungslinie ein Wall, der an der inneren, dem Stoss und der Brandung der Flüssigkeit ausgesetzten Seite eine steilere Böschung, an der äusseren eine sanftere, der Zähigkeit und Cohäsion der abgelagerten Massen entsprechende Böschung aufweist. Ist insbesondere das Material der festen Begrenzung der Flüssigkeit in dieser mehr oder weniger löslich, oder reicht im Falle eines Magmas die in demselben aufgespeicherte Wärmemenge hin, die Umrandung zum Theil abzuschmelzen, so wird sich die Begrenzung allmählich erweitern. Da alle in die Flüssigkeit convex einspringenden Partieen der festen Umrandung längs einer im Verhältniss ihrer Horizontalausdehnung langen Linie der zerstörenden Einwirkung der Flüssigkeit ausgesetzt sind, so werden diese vorspringenden Theile verhältnissmässig schneller

abgenutzt, und die Begrenzungslinie nähert sich allmählich immer mehr der Gestalt eines Kreises, dessen Mittelpunkt in die Stelle fällt, in der der Zufluss der Flüssigkeit stattfindet, gleiche Festigkeitsverhältnisse nach allen Richtungen vorausgesetzt. Diese Erscheinung hat sowohl in geophysikalischer wie in astrophysikalischer Hinsicht ein gewisses Interesse. Kreisförmige, umwallte flache Becken, deren Entstehung auf den angedeuteten Vorgang hinweist, treten uns bei den Schlammvulkanen entgegen, in ausgedehntestem Maasse beobachten wir sie ferner auf dem Monde, bei dem sie gewissermaassen den Grundtypus der ganzen Oroplastik ausmachen, endlich dürfte für manche noch räthselhafte Erscheinungen des irdischen Vulkanismus der erwähnte Vorgang bei näherem Studium den Schlüssel bieten.

In den Gebieten der Schlammvulkane trifft man neben ausgesprochenen Kegeln, an deren Gipfel sich nur ein kleines, untergeordnetes Wasserbecken befindet, grössere flache, mit Wasser gefüllte Becken von kreisförmiger Gestalt, welche rings von einem niedrigen Schlammwall begrenzt werden. Ich fand gelegentlich einer Studienreise in die vulkanischen Districte Siciliens im Frühjahr 1888 unter den Maccalubi bei Girgenti solche Becken von 2 bis 3 m Durchmesser und nur wenigen Decimetern Wallhöhe.¹⁾ Hier heben grössere Massen von Kohlenwasserstoffblasen, welche sich intermittirend durch den vermuthlich engen Zugang zur Tiefe empordrängen, die Flüssigkeit bis an den Rand des Beckens empor, die dann nach erfolgter Gaseruption wieder zurücksinkt. Gerade die Entstehung dieser weiten Kraterbecken sollen die im Folgenden beschriebenen Versuche erläutern.

Aehnlichen Bildungen, wie den oben genannten, begegnen wir auf dem Monde. Bezüglich der wahren Verhältnisse in den Dimensionen der Mondringgebirge sind vielfach nicht ganz zutreffende Vorstellungen und Bezeichnungen verbreitet. Wohl mag es den Anschein erwecken, wenn wir aus der Vogelperspective auf ein mit Schatten gänzlich erfülltes solches Gebirge blicken, als müsse sich dessen Inneres in

1) Bezüglich der Litteratur über diese in mehrfacher Hinsicht berühmten Schlammvulkane vgl. S. Günther, Geophysik. 1. p. 336 ff. 1884.

ungeheure Tiefen erstrecken. Indessen sind alle darauf bezüglichen Benennungen, wie „tiefe Höhlen“, „ungeheure Schlünde“, „halbkugelförmige Vertiefungen“, die man häufig antrifft, übertrieben; tragen wir dem wahren Verhältniss der horizontalen zu den verticalen Dimensionen Rechnung, so finden wir, dass diese Gebilde eher sehr flachen Tellern zu vergleichen sind, die bei grosser Weite verhältnissmässig nur sehr wenig vertieft sind. Wir können sie also ihrer äusseren Form nach der erwähnten Classe von Schlammvulkanen an die Seite setzen.

Um die geschilderten Formen nachzuahmen und das Zustandekommen ihrer besonderen Eigenthümlichkeiten im Experimente genauer zu studiren, habe ich mich der leicht schmelzbaren Wood'schen Metallegirung bedient (12,5 Proc. Cadmium, 12,5 Proc. Zinn, 25,0 Proc. Blei, 50,0 Proc. Wismuth. Schmelzpunkt 68°). Es kam darauf an, geschmolzene Theile der Legirung über bereits erstarrte in regelmässigen Intervallen möglichst gleichförmig emporzudrängen und nach eingetretener Ueberfluthung ebenso wieder zurückfliessen zu lassen.¹⁾

Von dem benutzten Apparate gibt die nachstehende Figur eine schematische Seitenansicht. Auf den Metallcylinder *D* von 4 cm Durchmesser und 8 cm Höhe ist die an den Rändern umgebogene quadratische²⁾ Platte *P* von 15 cm Seitenlänge gelöthet. An einer centralen Oeffnung von 1 cm Durchmesser ist unten an diese Platte eine Röhre *O* gesetzt, welche ziemlich am Boden der gleichfalls mit *P* verlötheten cylindrischen Kammer *Q* von 3 cm Durchmesser und 6 cm Höhe endet. An diese Kammer ist seitlich das Rohr *R* angesetzt, welches erst horizontal verläuft, dann vertical nach oben gebogen ist und in einer gewissen Höhe oberhalb der Platte *P* endet. Dasselbe ist von dem weiteren Rohre *E* umschlossen, welches in den Cylinder *D* mündet.

1) Ueber die im Folgenden beschriebenen Versuche erschien eine vorläufige kurze Notiz in den Astron. Nachr. 122. p. 263. Juni 1889.

2) Statt der viereckigen Platte *P* habe ich auch runde verwendet und mit diesen die gleichen Resultate erzielt. Ich bin zu den viereckigen Platten übergegangen, um die Versuche von dem Einwande frei zu halten, als ob die kreisförmige Umgrenzung des Metallbeckens auf die Gestaltung der ringförmigen Gebilde einen Einfluss haben könnte.

In diesen mündet ferner rechts durch *E* das Zuleitungsrohr *H*, links das Ableitungsrohr *B*, und unten der Hahn *F*.

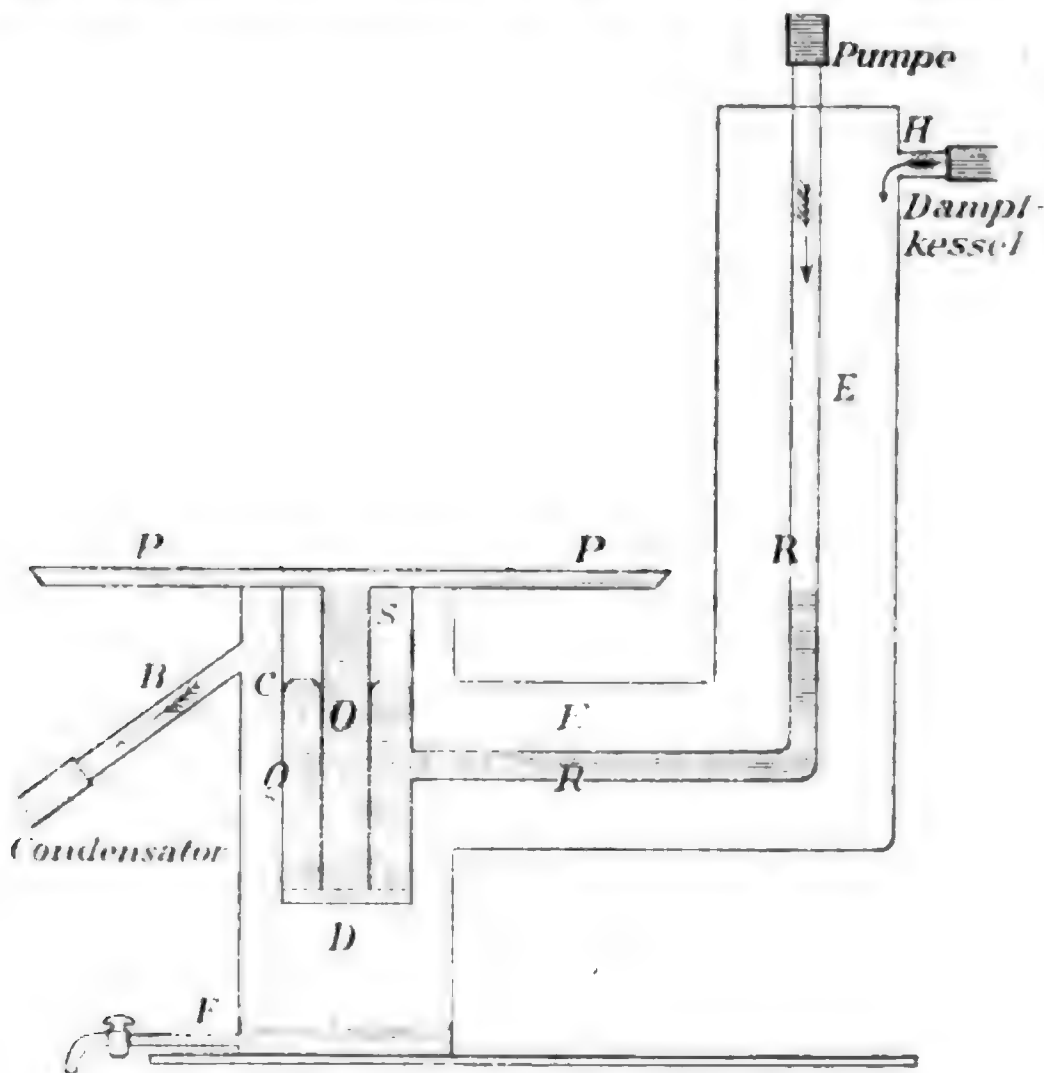


Fig. 1.

Bei den Versuchen wird das geschmolzene Metall, nachdem seine Temperatur unter die Siedetemperatur des Wassers gesunken ist (damit die Weichlöthungen des Apparates nicht angegriffen werden), auf die Platte *P* gegossen. Von hier läuft es zum Theil durch *O* in die Kammer *Q* hinab, füllt diese etwa bis *C* und dringt von hier in das Rohr *R* vor. Oberhalb *C* bleibt also ein mit Luft gefüllter Raum *S* übrig. Damit das Magma unterhalb der Platte und namentlich in dem Rohre *R* nicht vorzeitig erstarrt, wird durch das Rohr *H* fortwährend Dampf in *D* eingeleitet; dieser umspült das Rohr *R* und die Kammer *Q* und entweicht durch *B*; bei *F* lässt man von Zeit zu Zeit das gebildete Condensationswasser ab.

Durch diese Dämpfe wird zugleich die centrale Partie von *P* fortwährend warm erhalten. An den Rändern und

besonders den Ecken erstarrt das Metall sehr bald und es bleibt nur in der Mitte eine Lache flüssiger Substanz übrig.

Nun verdichtet man und verdünnt abwechselnd die Luft in dem Rohre *R* durch eine Luftpumpe, die abwechselnd als Druck- und als Saugpumpe wirkt. Beim Comprimiren treibt man zunächst das Metall aus der Röhre *R* in die Kammer *Q*. Die eintretende Luft dringt in Blasen nach oben und vergrößert den Luftraum *S*. Bei weiterem Zupumpen von Luft wird das Metall mehr und mehr aus *Q* gedrängt und dringt durch den Schlot *O* nach oben: Der Flüssigkeitsspiegel der Lache hebt sich, es tritt eine Ueberfluthung des Magmas über die bereits erstarrten Theile ein. Beim Zurückziehen des Luftpumpenstempels tritt das Umgekehrte ein: der Spiegel sinkt, und es ist nicht schwer, den der Ebbe entsprechenden Spiegel durch Hinaufsaugen des Metalles in den verticalen Theil des Rohres *R* eben so tief unter das mittlere Niveau sinken zu lassen, als sich derselbe bei der Fluth über demselben befindet. Die punktirte Linie an der unteren Oeffnung von *O* zeigt an, bis wie weit der Spiegel der Metallmasse in *Q* sinken kann, ohne dass Luftblasen durch *O* nach oben treten. Der entsprechende Stand des Luftpumpenstempels wurde durch eine Marke bezeichnet, wodurch es vollkommen vermieden werden konnte, dass Luftblasen in dem auf *P* oscilirenden Magma erschienen. Die Magmamasse des Tellers *P* kann also bei der Fluth um die ganze unter *P* oberhalb der gestrichelten Linie befindliche Metallmasse vermehrt werden. Bei dem Empordrücken des geschmolzenen Metalles wirkt die bei *S* abgeschlossene Luft wie ein Kissen und gleicht etwaige Stöße des Kolbens noch vollends aus.

Unter dem fortgesetzten Spiele dieser aufeinanderfolgenden Hub- und Senkwirkungen gestalten sich die obenerwähnten Gebilde ganz von selbst und zwar ohne Mitwirkung von Luftblasen.¹⁾ Man vermindert allmählich den Zufluss des

1) Bei den, *Astron. Nachr.* 122. p. 263. 1889, beschriebenen Versuchen hatten Luft- und Wasserdampfblasen, welche die Magmaoberfläche in wallende Bewegung versetzten, einen gewissen Antheil an der Entstehung der den hier erhaltenen Gebilden vollkommen ähnlichen; die vorliegenden Versuche zeigen, dass die Blasen und die Wellenbewegung

erwärmenden Dampfes, das Metall wird immer zäher, erstarrt mehr und mehr, und die an den Schlammvulkanen und den Mondringgebirgen zu beobachtende Gestalt bleibt zurück.

Die äussere Umgrenzung ist in allen Fällen kreisförmig, wie auch die Gestalt der ursprünglich vorhandenen Flüssigkeitslache war.¹⁾ Das Innere liegt im allgemeinen tiefer als das Niveau der Umgebung, was für die Mondringgebirge charakteristisch ist. Nur in den ziemlich seltenen Fällen, wo die Communication der noch flüssigen Theile mit den unterhalb der Platte *P* gelegenen Theilen infolge eintretender Erstarrung in der Phase abgeschnitten wird, in der das Magma emporgedrückt ist, bleibt das Becken gefüllt, unter Umständen bis zum Rande; der Grund dafür, dass dies ziemlich selten eintritt, liegt darin, dass mit dem Empordringen der Massen zugleich neue Wärmemengen aus der Tiefe heraufgeführt werden; nur dann, wenn schon alles noch flüssige Material so weit abgekühlt ist, dass es gerade zu erstarren im Begriffe ist, kann die zugeführte Wärmemenge unzureichend sein, und der erwähnte Fall tritt ein. Auf dem Monde ist er auch durch Beispiele vertreten (das Ringgebirge Waragentin). Der Wall hat rings um das Becken dieselbe mittlere Höhe; dies schliesst indessen nicht aus, dass er auf seiner ganzen Länge mit kleineren, untergeordneten Kuppen besetzt ist und dass sein zusammenhängender Verlauf vielfach durch kleinere Durchlässe und Scharten unterbrochen ist. Die letzteren entsprechen den Stellen, durch die zuletzt noch Magma nach aussen floss. Die an der äusseren Abdachung abfliessenden und erstarrenden kleinen Magmaströme geben oft Veranlassung zur Bildung von Reihen kleiner Erhebungen, welche radial von dem Ringgebirge aus verlaufen; gerade diese radiären Hügelketten sind für viele Mondringgebirge sehr charakteristisch (Aristarch, Eudoxus, Aristoteles). Die äussere Böschung ist immer sehr flach, die in-

des Magmas nicht einmal nöthig sind, sondern ein vollkommen ruhiges Auf- und Absteigen des Magmas zum Zustandekommen der Erscheinung schon genügt.

1) Dass hiervon nicht etwa der kreisförmige Querschnitt des Cylinders *D* die Ursache ist, geht daraus hervor, dass die Contur des Ringgebirges in den meisten Fällen gar nicht mit der von *D* zusammenfiel.

nerer viel steiler. Die erhaltenen Gebilde zeigten im Durchschnitt 5° äussere und 34° innere Böschung. Diese Grössen sind natürlich von der Natur des Materials abhängig; bei dem feinen lettigen Schlamm der Maccalubi schienen die Böschungen etwas steiler zu sein, für die Mondringgebirge gibt Jul. Schmidt¹⁾ für die äussere Böschung Neigungen von 3 bis 8° , für die innere von 25 bis 50° an.

Aus dem Durchmesser der erhaltenen Becken, ihrer Tiefe unter dem Grate des Walles und der Höhe desselben über der Umgebung berechnete ich das Verhältniss der Volumina der Eintiefung unter das mittlere Niveau und des Walles; es ergab sich im Mittel $2,5$, sodass im allgemeinen das Volumen des aufgeworfenen Walles kleiner ist als das der Vertiefung, welche schliesslich übrig bleibt, wenn alles erstarrt ist; ich werde an einem anderen Orte zeigen, dass ein ähnliches Verhältniss auch bei den meisten Mondringgebirgen stattfindet. Auch im Einzelnen ergibt sich eine grosse Reihe von Eigenthümlichkeiten, die namentlich in den verschiedenen Mondringgebirgen vollständige Analoga finden. Wird der Bildungsprocess eine Zeit lang unterbrochen und setzt dann das Heben und Senken des Magmas wieder ein, so legt sich an den schon fertigen Wall innen ein zweiter an; man erhält so die für die meisten grösseren Ringgebirge charakteristischen mehrfachen Wälle. Mitunter bildet sich der secundäre, tertiäre u. s. f. Wall nur unvollkommen aus und ist an manchen Theilen der Peripherie vollkommen unterbrochen; es sind dies die vielfach zu beobachtenden grossen Durchlässe in den Umwallungen der Ringgebirge.

Treten Unregelmässigkeiten in dem Bildungsprocesse ein, so bildet sich nicht ein einfacher, glatter innerer Abhang, sondern derselbe wird treppenförmig, es bilden sich Terrassen. Auf dem Monde kennen wir fast kein Ringgebirge, bei dem solche Terrassen nicht wenigstens angedeutet sind.

Die Reliefgestaltung des Inneren der Einsenkung verläuft verschieden, je nachdem bei welcher Phase der Hub- und Senkwirkung der Process durch Erstarren der letzten

1) Jul. Schmidt, Erläuterungsband zur Karte der Gebirge des Mondes. p. 96. 1878.

niss. Das in Thon modellirte Ringgebirge ist nach der Karte von Beer und Mädler und den Höhenangaben von Jul. Schmidt gefertigt. Beide Gebilde wurden unter gleichen Bedingungen dem Sonnenlicht ausgesetzt und photographirt; die Uebereinstimmung beider Formen in den Hauptdimensionen ist am Schattenwurf kenntlich.

Man kann die Frage aufwerfen: Haben wir denn noch andere Anzeichen dafür, dass sich auf dem Monde Processe mit einst flüssigen Massen, z. B. Magmen, abgespielt haben? Ein Nachweis solcher Anzeichen würde offenbar sehr für die innere, genetische Verwandtschaft der durch das Experiment erhaltenen Ringgebirge mit den Mondringgebirgen sprechen.

An den Rändern vieler der grossen dunklen Mareflächen zeigen sich deutliche Spuren von Ueberfluthungen; bei diesen Ueberfluthungen hat eine theilweise Zerstörung der bereits vorhandenen Gebilde stattgefunden, denn den Ringgebirgen, welche am Rande liegen, fehlen die nach dem Mare zugekehrten Theile der Wälle, ihr Inneres liegt in demselben Niveau, wie das umgebende Mare und zeigt dieselbe dunkle Färbung; es ist also von dem Material der dunklen Mareflächen erfüllt. Besonders schön beobachtet man dies am westlichen Rande des Mare serenitatis, wo das sonst ganz normale Ringgebirge Le Monnier zu einer solchen Ruine verwandelt worden ist, oder an dem am Mare nectaris gelegenen Fracastor.

Diese von allen Selenographen so gedeuteten Beobachtungen gestatten indessen noch keinen Schluss auf die Natur des flüssigen Materiales, dessen Invasionen wir hier vor uns haben. Bekanntlich hat man vielfach an eine Eisbedeckung in den grossen Mareflächen gedacht; man glaubte grosse „Eiswüsten“ vor sich zu haben. Zöllner¹⁾ wies darauf hin, dass sich das Wasser hier in der That selbst unter dem Einflusse der durch keine merkliche Atmosphäre gedämpften Sonnenstrahlung im festen Zustande erhalten könnte und auch Langley's Bestimmung der Mondtemperatur etwa zu 0° C. würde hiermit übereinstimmen; Schmick glaubte sogar bei stereoskopischer Betrachtung bei verschiedener Libration

1) Fr. Zöllner, Photometrische Untersuchungen p. 283 f. 1865.

aufgenommener Mondphotogramme in die Tiefe der Mare hinabsehen zu können und die im Relief fehlenden Theile der Wälle der überflutheten Ringgebirge am Grunde der Mare zu erkennen.¹⁾

Zur Entscheidung dieser für die physische Beschaffenheit des Mondes so wichtigen Frage über die Natur des Materiales der dunklen Mareflächen können Beobachtungen herangezogen werden, welche in neuerer Zeit von Landerer²⁾ über den Polarisationswinkel des Mondes veröffentlicht worden sind. Landerer zeigt, dass dem Oberflächenmaterial der dunklen Mareflächen, ein Polarisationswinkel $P = 33^\circ 17'$ ($\pm 7'$), von der Oberfläche an gezählt, zukommt. Dies entspricht nach dem Brewster'schen Satze einem Brechungsindex $n = 1,5233$; dies ist aber ziemlich genau der Brechungsindex der Opale oder der Obsidiane. Andererseits schliesst das von Landerer gefundene Resultat die Möglichkeit einer Eisbedeckung vollkommen aus. Denn entsprechend dem viel kleineren Brechungsexponenten des Eises (etwa 1,312) müsste jener Polarisationswinkel sich zu $37^\circ 18'$ ergeben haben, also weit grösser, als die Grenze der mittleren Beobachtungsfehler zulässt.

Wir werden demnach mit ziemlicher Bestimmtheit auf ein Material hingewiesen, welches in optischer Beziehung unseren leichtflüssigen Laven nahe steht; dabei ist nicht ausgeschlossen, dass dieses Material ebenso wie unsere Opale und Obsidiane in hohem Grade pellucid ist, und dass sich hieraus vielleicht das eigenthümliche Verhalten der zerstreut reflectirenden Kraft (Albedo) dieser dunklen Mareflächen bei verschiedenen Sonnenständen erklärt. Jedenfalls dürfte der Hinweis auf ein einst flüssiges Magma, den wir hier erhalten, eine weitere Stütze für die Berechtigung sein, die

1) Faye hat 1881 eine Ansicht über die Entstehung der Mondgebirge ausgesprochen, welche sich auf die Annahme einer Eisbedeckung des ganzen Mondes stützt (*Revue scientif.* 1881. p. 130). Die von ihm zum Vergleich herangezogenen Bildungen, welche entstehen, wenn Wasser aus einer Oeffnung in einer schwankenden Eisdecke auf diese übertritt, schienen mir aber immer nur eine höchst entfernte Aehnlichkeit mit den Mondringgebirgen zu haben.

2) Landerer, *Compt. rend.* 109. p. 360. 1889.

Ergebnisse der oben geschilderten Versuche auf den Mond anzuwenden.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, kurz die verschiedenen, sehr zahlreichen Theorien zu berühren, welche man über die Natur und Entstehung der Mondgebirge aufgestellt hat.

Bei dem Versuche, die Entstehung der für die Mondoberfläche in erster Linie charakteristischen Ringgebirgsformen zu erklären, hat man manche zum Theil sehr hypothetische und weit hergeholte Annahmen gemacht. Bald nahm man seine Zuflucht zu ungeheuren Gasmassen, welche aus dem Mondinneren hervorbrechend, das breiartig zähe Oberflächenmaterial des Mondes zu gewaltigen Blasen aufgebläht haben sollten, bald zu riesigen Meteorsteinmassen, welche die Mondkruste durchschlagend, rings um die Durchbruchstellen das zur Seite gedrängte Material wulstartig aufthürmten; der Centralkegel sollte dem über den versunkenen Massen zusammenschlagenden emporgedrungenen feuerflüssigen Innenmaterial sein Entstehen verdanken. Endlich dachte man sich Meteorstaub auf die staubförmige Mondoberfläche fallen und sah in den Ringgebirgen die Fallspuren dieser kosmischen Staubmassen.

Gegen alle diese Erklärungsversuche lässt sich einwenden, einmal, dass die herbeigezogenen Agentien zu Bildungen geführt haben würden, die, abgesehen etwa von der kreisförmigen Begrenzung, in allen Einzelheiten nur eine äusserst geringe Aehnlichkeit mit den wirklichen Ringgebirgen haben, vor allem aber, dass sie Annahmen machen, die nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse wenigstens durchaus nicht berechtigt erscheinen.

Das Einzige, was wir auf Grund anderweitiger Erfahrungen mit einiger Sicherheit annehmen können, ist:

1) dass der Mond einst eine glühend flüssige Masse gewesen ist, die durch Ausstrahlung in den kalten Weltraum allmählich ihre Wärme verlor und daher erstarrte, und zwar an der der Strahlung ausgesetzten Oberfläche zuerst;

2) dass der Mond, ehe er in seinen jetzigen Bewegungszustand überging, eine Periode durchgemacht hat, in der er eine selbstständige Rotationsbewegung um eine Axe besass,

der vielleicht eine Periode folgte, in der er, wie noch heute der Mercur, eine pendelnde Bewegung ausführte. Die Bewegung beim Monde geschah um eine Axe, welche nahezu senkrecht stand zu der Verbindungslinie von Erd- und Mondschwerpunkt.

Es lässt sich aber zeigen, dass diese beiden Annahmen auch vollkommen hinreichend sind, um die Entstehung der Mondringgebirge zu erklären.

Denken wir uns einen glühendflüssigen Weltkörper der Abkühlung durch allseitige Strahlung unterworfen, so werden sich allmählich auf seiner Oberfläche feste Erstarrungsschollen bilden, die in dem noch flüssigen Magma schwimmen. Beim Monde trat nun hierzu die Anziehung der Erde, welche eine grosse Fluthwelle der flüssigen Bestandtheile erzeugte; rotirte der Mond unter dieser Fluthwelle hinweg, so wurde in jedem Theile seiner Oberfläche das flüssige Magma abwechselnd emporgehoben und gesenkt; es quoll bei jeder Fluth über die festen Schollen empor, überfluthete diese, zog sich dann bei eintretender Ebbe zurück, und wiederholte das Spiel bei der nächsten Fluth. Dabei war das heisse Magma im Stande, entgegenstehende Ecken und Kanten der umgebenden Schollen abzuschmelzen und sich die Austrittsöffnung kreisförmig auszurunden. Wir haben hier genau dieselben Verhältnisse im Grossen, wie in dem oben beschriebenen Experimente im Kleinen. Dass unter diesen Bedingungen sich Gebilde ergeben müssen, welche mit den Mondringgebirgen thatsächlich eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit haben, zeigten die Versuche.

Bei dem Strömen des Magmas nach den verschiedenen Theilen der Oberfläche ging durch Reibung namentlich in den mitunter vielleicht sehr engen Zuflusscanälen der Tiefe eine grosse Menge lebendiger Kraft verloren, der Mond verlor allmählich seine selbstständige Axendrehung und passte diese vollkommen seiner Umlaufsbewegung an.

Nach dieser Vorstellung über die Entstehung der Ringgebirge müssten diese Formationen an den Mondpolen fehlen; ob dies der Fall ist, lässt sich nicht entscheiden, da wir nicht wissen, wo die Mondpole vor dem Eintreten des jetzigen Bewegungszustandes gelegen haben, und ob der

Mondkörper nicht, nachdem er seine freie Axendrehung verloren hatte, eine Kippung um eine Axe erfuhr, die nicht mit seiner Rotationsaxe zusammenfällt; in der That sprechen hierfür einige Anzeichen.

Der Einwand, dass in Wirklichkeit die Verhältnisse um die Austrittsöffnung des Magmas nicht so gleichförmig gewesen sind, als bei den Versuchen, wird durch die Bemerkung widerlegt, dass zwar die Schollen eines erstarrenden Weltkörpers einen viel grösseren Spielraum von Unterschieden in der Grösse und Form darbieten als die kleinen der Wood'schen Legirung des Versuches, dass dementsprechend aber auch die Inundationsflächen entsprechend ausgedehnter waren, sodass mit Rücksicht auf den vergrösserten Maassstab doch wieder ein mittlerer Zustand in dem ganzen Gebiete, in dem sich die Erscheinung abspielte, vorauszusetzen ist.

Endlich ist noch die Frage zu berühren, warum wir auf der Erde nicht ähnliche Erscheinungen finden, da doch auch sie unter der Ebbe- und Fluthwirkung eines benachbarten Weltkörpers steht. Hierauf ist zu antworten, dass wir bei der Erde nirgends bis zur ursprünglichen Erstarrungskruste hinabdringen; diese ist durch die Wirkung des Wassers und der Atmosphärien überall zerstört und mit mächtigen Sedimentärformationen bedeckt. Beim Monde zog die wohl zugleich mit seiner allmählichen Abkühlung und Umgestaltung seiner Bewegungsverhältnisse stattfindende Verlegung seines Schwerpunktes um 59 km nach der uns abgekehrten Hälfte zu von vornherein die gesamte Atmosphäre und ihre Niederschläge nach der jenseitigen Hemisphäre; auf der uns zugekehrten Hälfte hat das flüssige Element nie seine Wirkung entfaltet, darauf deuten alle eingehenden Detailstudien seines Reliefs, dieselbe zeigt uns das Bild der Primitivformation.

Durch die vorstehenden Betrachtungen dürfte gezeigt sein, dass sich die charakteristischen Erscheinungen der Mondoberfläche erklären lassen mit alleiniger Zuhilfenahme von Kräften und Bedingungen, deren Vorhandensein auch durch alle anderen Erfahrungen bestätigt wird.

Phys. Inst. d. Univ. Erlangen, im Juli 1890.

XV. Ueber die von Kolbenluftpumpen erzeugte Luftverdünnung; von F. Auerbach.

Als ich kürzlich Veranlassung hatte, die über Theorie und Praxis der Luftpumpen vorhandene Literatur nachzusehen, fand ich, dass in derselben die Frage nach der Leistungsfähigkeit der Kolbenluftpumpen eine nur sehr unvollständige und in einigen Punkten nicht einmal richtige Beantwortung findet; in noch höherem Grade gilt dies von den Darstellungen in den betreffenden Lehr- und Handbüchern. Diese Lücke wird durch die folgenden Rechnungen ausgefüllt, deren namentlich in der graphischen Darstellung anschaulich hervortretende Ergebnisse zeigen, dass das Problem auch an sich nicht uninteressant ist.

Allgemein gefasst, lautet die Frage folgendermaassen: Welche Function der Zahl der ausgeführten Kolbenhübe ist die Dichte der Luft im Recipienten, und welcher Grenze nähert sich ihr Werth mit wachsender Zahl dieser Hübe? Dabei wird man der Einfachheit halber die natürliche, resp. ursprüngliche Dichte der Luft als Einheit zu Grunde legen.

Nimmt man zunächst auf den schädlichen Raum keine Rücksicht und nennt man den Recipienten r , den Stiefel s , so hat man die folgende unendliche Reihe zusammengehöriger Werthe für die Zahl n der Hübe und die erreichte Dichte d :

$$\begin{array}{ccccccccccc} n = & 1 & 2 & . & . & . & n & . & . & . & \infty \\ d = & \frac{r}{r+s} \left(\frac{r}{r+s} \right)^2 & . & . & . & \left(\frac{r}{r+s} \right)^n & . & . & . & 0, \end{array}$$

d. h. die Dichte nähert sich asymptotisch der Null.

Existirt dagegen ein schädlicher Raum σ , der im übrigen in dem Werthe von s mit enthalten sei, so findet sich:

$$\begin{aligned} d_1 &= \frac{r + \sigma}{r + s} \\ d_2 &= \frac{\frac{r + \sigma}{r + s} r + \sigma}{r + s} = \frac{r^2 + 2r\sigma + \sigma s}{(r + s)^2} \end{aligned}$$

$$d_3 = \frac{\frac{r^2 + 2r\sigma + \sigma s}{(r+s)^2} r + \sigma}{r+s} = \frac{r^3 + 3r^2\sigma + 3r\sigma s + \sigma s^2}{(r+s)^3}.$$

Man erkennt jetzt das Bildungsgesetz dieser Ausdrücke, und zwar hinsichtlich der Nenner ohne weiteres, hinsichtlich der Zähler aber, wenn man erwägt, dass diese die Potenzen von $r + \sigma$ darstellen, wenn darin überall nur die erste Potenz von σ stehen gelassen wird, die übrigen aber durch die entsprechenden Potenzen von s ersetzt werden. Man kann dies symbolisch in der Form:

$$d_n = \frac{[(r + \sigma)^n]_{\sigma^{k+1} = \sigma s^k}}{(r + s)^n}.$$

In der Form weniger einfach, aber für das Folgende geeigneter ist ein Ausdruck für d_n , welcher sich ergibt, wenn d_1 in der Form:

$$d_1 = 1 - \frac{s - \sigma}{r + s}$$

geschrieben wird, nämlich der Ausdruck:

$$d_n = 1 - \frac{s - \sigma}{r + s} \left[1 + \frac{r}{r + s} + \left(\frac{r}{r + s} \right)^2 + \dots \right],$$

woraus sich durch Summierung und Umformung:

$$d_n = \left(\frac{r}{r + s} \right)^n + \frac{\sigma}{s} \left[1 - \left(\frac{r}{r + s} \right)^n \right]$$

ergibt. Diese Formel lässt den schädlichen Einfluss von σ deutlich erkennen; anfangs wächst derselbe (absolut genommen), da der Factor von σ wächst; ist dagegen n so gross geworden, dass das letzte Glied gegen 1 vernachlässigt werden darf, so hat der schädliche Einfluss sein Maximum erreicht, er bleibt fortan constant, und man hat:

$$d_n = \left(\frac{r}{r + s} \right)^n + \frac{\sigma}{s};$$

ist endlich n so gross geworden, dass der vorhin gegen 1 vernachlässigte Potenzausdruck auch gegen σ/s vernachlässigt werden darf, so hat die Wirkung der Pumpe selbst ihre Grenze erreicht und es ist:

$$d_\infty = \frac{\sigma}{s}.$$

Diese letzte Formel wird vielfach angegeben, aber sie wird nicht abgeleitet, sondern es wird nur gezeigt, dass, wenn

diese Dichte erreicht ist, sie nicht weiter herabgemindert werden kann; was dabei nicht hervortritt, ist die Art und Weise, in welcher der ganze Verlauf des Auspumpens sich gestaltet, und namentlich der Umstand, dass der Werth σ gerade wie der Werth Null ohne Rücksicht auf den schädlichen Raum, nur asymptotisch erreicht wird.

Die beiden Functionen d_n mit und ohne Rücksicht auf den schädlichen Raum — letztere möge mit d_n^0 bezeichnet werden — haben einen charakteristischen Unterschied, der besonders deutlich hervortritt, wenn man statt der Dichten ihre reciproken Werthe, also die „Verdünnungen“ (Verhältniss der ursprünglichen zur erreichten Dichte) v_n und v_n^0 einführt. Während nämlich v_n^0 immer schneller und schneller wächst, wächst v_n zwar anfangs auch immer schneller, von einem bestimmten Punkte an aber langsamer und langsamer. Dieser Punkt liegt, wie man durch Differentiation findet, für verschiedene Werthverhältnisse von r , s , σ zwar bei verschiedenen Werthen von n , aber stets bei demselben Bruchtheile der bei diesen Werthen überhaupt erreichbaren Verdünnung, nämlich bei der Hälfte derselben; d. h. es ist, wenn die diesem Punkte entsprechende Verdünnung v_m genannt wird:

$$v_m = \frac{1}{2} v_\infty.$$

Dieser Punkt ist von besonderer Wichtigkeit, weil man sagen kann, dass bis zu ihm die Pumpe günstig, von ihm an aber ungünstig wirkt; man erhält also das Ergebniss, dass eine gewöhnliche Kolbenluftpumpe infolge des schädlichen Raumes nur bis zur Hälfte derjenigen Verdünnung, die sie überhaupt zu leisten vermag, günstig arbeitet.

Bisher wurde angenommen, dass die Luft im schädlichen Raume bei jedem Kolbenhube wieder die natürliche Dichte erhalte. Dies ist bekanntlich nicht mehr der Fall, sobald man eine jener Vorrichtungen benutzt, welche zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Kolbenluftpumpen ersonnen worden sind, und von denen bei zweistiefeligen Pumpen der Babinet'sche, resp. Grassmann'sche Hahn die verbreitetsten sind. In diesem Falle wird der Werth von d_n wiederum ein anderer, und er lässt sich leicht angeben. Da aber diese Vorrichtungen zweckmässigerweise erst ins Spiel gesetzt werden, nachdem die Pumpe eine Zeit lang (wie man hier sieht,

bis zu dem obigen „kritischen“ Punkte) in gewöhnlicher Weise gearbeitet hat, so genügt es, d_n durch d_{n-1} auszudrücken. Bei gewöhnlicher Benutzung würde diese Beziehung:

$$d_n = \frac{(d_{n-1}) r + \sigma}{r + s}.$$

lauten, jetzt lautet sie:

$$d'_n = \frac{(d'_{n-1}) r + \frac{2\sigma^2}{s + \sigma}}{r + s}.$$

und wenn man hierin, was für grosse n gelten wird, $d'_n = d'_{n-1}$ setzt, so findet man:

$$d'_\infty = \frac{2\sigma^2}{s(s + \sigma)}.$$

An den wenigen Orten, wo diese Betrachtung überhaupt gestreift wird, wird das zweite Zählerglied, also das für d'_n charakteristische, in zweifacher Hinsicht unrichtig angegeben, es fehlt nämlich einmal der Factor 2 im Zähler¹⁾, und zweitens das Glied σ im Nenner, welches den schädlichen Raum des anderen Stiefels bedeutet, also zu s (erster Stiefel einschliesslich seines schädlichen Raumes) hinzukommt. Im übrigen verhält sich d'_n ganz ähnlich wie d_n , also v'_n ganz ähnlich wie v_n ; es hat auch seinen kritischen Punkt, derselbe liegt ebenfalls bei der halben erreichbaren Verdünnung, nur ist er mit dieser beträchtlich hinaufgerückt.

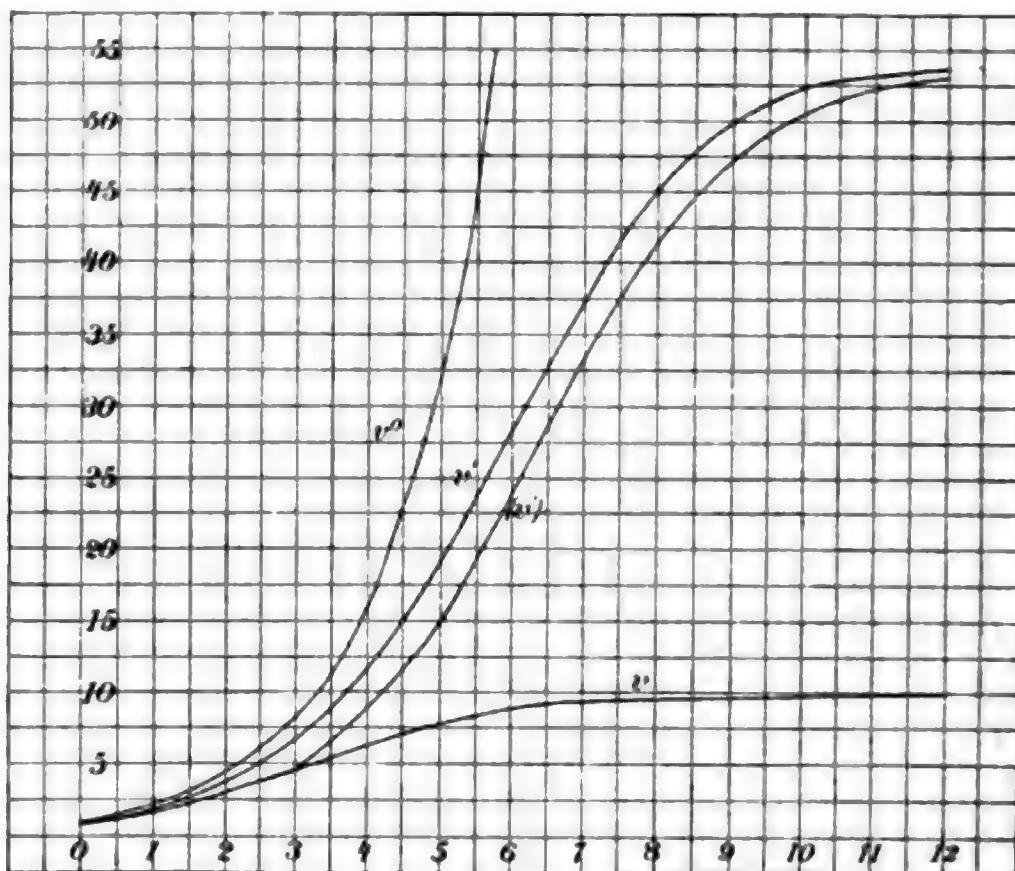
Zum Schluss sei ein Beispiel dieser Verhältnisse mit einfachen Zahlen gegeben und graphisch dargestellt. Es sei $r = s = 10$, $\sigma = 1$ (absichtlich grösser, als es in der Praxis je vorkommen wird). Man hat alsdann:

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...	∞
v^0	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	...	∞
r	1	1,8	3,1	4,7	6,4	7,8	8,8	9,3	9,6	9,8	9,9	...	10
v	1	1,8	3,5	6,6	11,6	19,3	28,6	37,3	45,2	49,6	52,1	...	55
(v')	1	1,8	3,1	4,7	8,7	15,0	23,5	33,0	41,1	47,0	50,6	...	55

v^0 und v sind aus dem Vorhergehenden verständlich, v' bedeutet die Verdünnung, wenn von vornherein der Babinet's-

1) Nachdem ich die obige Rechnung der Med.-Nat. Ges. zu Jena mitgetheilt hatte, fand ich im Rep. d. Phys. 1890. p. 148 eine Notiz von Kurz, in welcher der Factor 2 richtig angegeben wird.

sche oder Grassmann'sche Hahn benutzt wird, (v') die Verdünnung, wenn dies erst vom kritischen Punkte, also hier vom vierten Kolbenhube an geschieht. In der Praxis ist σ im Vergleich zu r und s wesentlich kleiner, und damit rücken kritischer Punkt und Grenzverdünnung hinauf. Da es nun möglich und auch wirklich erreicht worden ist, das Verhält-



niss $\sigma:s$ auf 1:1000 zu reduciren, so müsste es möglich sein, ohne die genannten Hähne Verdünnungen bis zu 1000, mit denselben bis zu rund 500 000 zu erzielen. Dass dies thatsächlich, namentlich hinsichtlich der letzteren Zahl, nicht der Fall ist, muss also durch andere schädliche Einflüsse (Undichtigkeiten, Fettdämpfe u. s. w.) bedingt sein.

Jena, Juni 1890.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLI.

I. *Ueber die Grundgleichungen
der Electrodynamik für bewegte Körper;
von H. Hertz.*

Eine Darstellung der electrodynamischen Vorgänge in ruhenden Körpern, welche ich vor kurzem veröffentlichte¹⁾, fiel dem Inhalte nach zusammen mit der Theorie Maxwell's, genügte aber in Hinsicht der Form grösseren Ansprüchen an systematische Ordnung. Von vornherein und mit Strenge war die Anschauung zur Geltung gebracht, dass electriche und magnetische Kräfte in jedem Punkte ihrer Wirksamkeit besonderen Zuständen des daselbst befindlichen raumerfüllenden Mittels entsprechen und dass die Ursachen, welche das Zustandekommen und die Aenderungen dieser Zustände bedingen, unter Ausschluss jeder Fernwirkung lediglich in den Verhältnissen der unmittelbaren Nachbarschaft zu suchen seien. Es war weiter vorausgesetzt worden, dass der electriche und magnetische Zustand des raumerfüllenden Mittels für jeden Punkt vollständig bestimmt sei durch je eine einzige Richtungsgrösse und es hatte sich gezeigt, dass die Beschränkung, welche in dieser Voraussetzung liegt, nur minder bedeutungsvolle Erscheinungen von der Betrachtung ausschloss. Die Einführung von Potentialen in die Grundgleichungen war vermieden.

Es tritt nun die Frage auf, ob unter strenger Festhaltung an den gleichen Anschauungen und an den gleichen Beschränkungen die Theorie so erweitert werden könne, dass sie auch den Ablauf der electrodynamischen Erscheinungen

1) H. Hertz, Wied. Ann. 40. p. 577. 1890.

in bewegten Körpern umfasst. Wir beachten zunächst, dass wenn von bewegten Körpern schlechthin die Rede ist, wir stets nur an die Bewegung der ponderablen Materie denken. Die gleichzeitig eintretenden Bewegungen des Aethers aber können nach unserer Anschauung nicht ohne Einfluss sein und von diesen haben wir keine Kenntniss. Damit ist schon gesagt, dass ohne die Einführung willkürlicher Annahmen über die Bewegung des Aethers die aufgeworfene Frage zur Zeit überhaupt nicht behandelt werden könne. Es lassen uns ferner die wenigen vorliegenden Andeutungen über die Bewegung des Aethers vermuthen, dass die gestellte Frage, streng genommen, zu verneinen sei. Es scheint nämlich aus den vorhandenen Andeutungen hervorzugehen, dass der Aether auch im Inneren der greifbaren Materie sich unabhängig von dieser bewege; diese Vorstellung ist sogar kaum zu umgehen angesichts der Thatsache, dass wir aus keinem umschlossenen Raume den Aether entfernen können. Wollen wir nun dieser Vorstellung unsere Theorie anpassen, so haben wir in jedem Punkte des Raumes die electromagnetischen Zustände des Aethers und der greifbaren Materie in gewissem Sinne als unabhängig zu betrachten. Die electromagnetischen Erscheinungen in bewegten Körpern gehören alsdann zur Classe derjenigen, welche sich nicht bewältigen lassen, ohne die Einführung mindestens je zweier Richtungsgrössen für den electrischen und den magnetischen Zustand.

Anders liegt die Sache, wenn wir uns ausgesprochenermaassen begnügen, die eigentlichen electromagnetischen Erscheinungen in dem Umfange darzustellen, in welchem dieselben bisher mit Sicherheit untersucht worden sind. Wir dürfen behaupten, dass unter den so eingeschränkten Erscheinungen sich keine findet, welche uns zwingt, eine von der ponderablen Materie unabhängige Bewegung des Aethers im Inneren derselben zuzugeben; es geht dies schon aus dem Umstande hervor, dass aus dieser Classe von Erscheinungen ein Anhalt über die Grösse der gegenseitigen Verschiebung nicht gewonnen wird. Wenigstens die eigentlichen electrischen und magnetischen Erscheinungen müssen sich also vertragen mit der Vorstellung, dass eine solche Verschiebung überhaupt nicht stattfindet, dass vielmehr der hypo-

thetisch im Inneren der ponderabeln Materie vorausgesetzte Aether sich nur zugleich mit dieser bewege. Diese Vorstellung schliesst die Möglichkeit ein, in jedem Punkte des Raumes nur die Zustände eines einzigen raumerfüllenden Mittels in Betracht zu ziehen, sie gestattet hierdurch, die aufgeworfene Frage zu bejahen. Wir adoptiren sie für die vorliegende Abhandlung. Die auf solcher Grundlage aufgebaute Theorie wird dann freilich nicht den Vorzug besitzen, auf jede ihr vorgelegte Frage die richtige oder auch nur eine bestimmte Antwort zu geben; sie gibt aber wenigstens auf jede ihr vorgelegte Frage mögliche Antworten an, d. h. Antworten, welche weder mit den beobachteten Erscheinungen, noch mit den an ruhenden Körpern gewonnenen Anschauungen in Widerspruch treten.

Wir setzen also voraus, dass dem raumerfüllenden Mittel in jedem Punkte eine einzige bestimmte Geschwindigkeit beizulegen sei, deren Componenten in Richtung der x, y, z wir mit α, β, γ bezeichnen. Wir sehen diese Grössen überall als endlich an und behandeln sie als stetig von Punkt zu Punkt veränderlich. Unstetige Aenderungen lassen wir zwar auch zu, behandeln sie aber nur als den Grenzfall einer sehr schnellen stetigen Aenderung. Ausserdem unterwerfen wir jede zulässige Unstetigkeit der Beschränkung, dass dieselbe nirgends zur Bildung leerer Räume führen darf, diese Bedingung ist dann und nur dann erfüllt, wenn die drei Differentialquotienten $d\alpha/dx, d\beta/dy, d\gamma/dz$ überall endlich bleiben. Wo wir im Raum greifbare Materie finden, entnehmen wir der Bewegung dieser eindeutig die Werthe der α, β, γ . Wo wir im Raume greifbare Materie nicht vorfinden, dürfen wir den α, β, γ jeden willkürlichen Werth beilegen, welcher mit den gegebenen Bewegungen an der Grenze des leeren Raumes vereinbar und von gleicher Grössenordnung ist. Wir dürfen z. B. für α, β, γ diejenigen Werthe setzen, welche sich im Aether finden würden, wenn sich derselbe wie irgend ein beliebig gewähltes Gas bewege. Im übrigen sollen sämtliche Bezeichnungen der oben erwähnten Arbeit hier in gleicher Bedeutung übernommen werden. Electriche und magnetische Kraft betrachten wir hier als Zeichen für den Zustand der bewegten Materie in gleichem Sinne, in welchem

wir sie früher als Zeichen für die Zustände der ruhenden Materie betrachteten. Electriche und magnetische Polarisation gelten uns nur als ein zweites gleichwerthiges Mittel, dieselben Zustände zu bezeichnen. Auch den Kraftlinien, durch welche wir diese Polarisationen darstellen, legen wir keine andere Bedeutung bei.

1. Aufstellung der Grundgleichungen für bewegte Körper.

In einem jeden Punkte eines ruhenden Körpers ist die zeitliche Aenderung des magnetischen Zustandes lediglich bedingt durch die Vertheilung der electriche Kraft in der Nachbarschaft des Punktes. In einem bewegten Körper kommt zu dieser Aenderung eine zweite, welche sich der ersteren in jedem Augenblick überdeckt und welche von der Verzerrung herrührt, welche die Nachbarschaft des betrachteten Punktes bei der Bewegung erleidet. Wir behaupten nun, es sei der Einfluss der Bewegung derart, dass, wenn er allein wirksam wäre, er die magnetischen Kraftlinien mit der Materie fortführen würde. Oder genauer bestimmt: Denken wir uns in einem bestimmten Augenblicke den magnetischen Zustand der Substanz nach Richtung und Grösse dargestellt durch ein System von Kraftlinien, so würde ein durch die nämlichen materiellen Punkte gelegtes System von Kraftlinien auch in jedem späteren Augenblicke den magnetischen Zustand nach Richtung und Grösse darstellen, wenn nämlich der Einfluss der Bewegung allein zur Geltung käme. Die entsprechende Aussage gilt für die Aenderung, welche die electriche Polarisation durch die Bewegung erleidet. Diese Aussagen reichen hin, um die für ruhende Körper entwickelte Theorie auf bewegte Körper auszudehnen, sie genügen offenbar den Anforderungen, welche unser System an sie stellt und es wird sich zeigen, dass sie die beobachteten Thatsachen enthalten.

Um zunächst unsere Behauptung in Zeichen zu kleiden, fassen wir während eines Zeitelementes dt ein kleines Flächenstück im Inneren der bewegten Materie ins Auge, welches im Beginn des betrachteten Zeitelementes der yz -Ebene parallel liegt und während der Bewegung sich mit der Materie verschiebt und verzerrt. Wir ziehen die magnetischen Kraft-

linien in solcher Dichte, dass im Beginn der Zeit dt das betrachtete Flächenstück von der Anzahl $\mathfrak{Q}$ derselben durchsetzt wird. Ueberall und stets ist dann durch $\mathfrak{Q}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ die Anzahl der Kraftlinien zu bezeichnen, welche ein gleich grosses, beziehlich der yz , xz , xy -Ebene paralleles Flächenstück durchschneiden. Die Zahl der Kraftlinien, welche unser besonderes Flächenstück durchsetzen, ändert sich nun aus verschiedenen Ursachen; wir wollen den Beitrag, welchen jede einzelne Ursache liefert, gesondert betrachten. Insofern erstens die genannte Anzahl sich verändern würde, wenn auch das Flächenstück in seiner ursprünglichen Lage verharrte, beträgt die Aenderung $d\mathfrak{Q}/dt \cdot dt$, wenn wir nämlich mit dem Symbol $d\mathfrak{Q}/dt$ die Aenderungsgeschwindigkeit von $\mathfrak{Q}$ in einem Punkte verstehen, welcher in Bezug auf unser Coordinatensystem ruht. Insofern zweitens das Flächenelement mit der Geschwindigkeit α, β, γ zu Orten fortgetragen wird, an welchen andere Werthe des $\mathfrak{Q}$ herrschen, beträgt die Aenderungsgeschwindigkeit $(\alpha d\mathfrak{Q}/dx + \beta d\mathfrak{Q}/dy + \gamma d\mathfrak{Q}/dz) dt$. Insofern sich drittens die Ebene des Elementes mit der Geschwindigkeit $d\alpha/dy$ um die z -Axe und mit der Geschwindigkeit $d\alpha/dz$ um die y -Axe dreht, werden Kraftlinien in das Element aufgenommen, welche ursprünglich demselben parallel waren, es beträgt der Beitrag aus dieser Quelle $-(\mathfrak{M} d\alpha/dy + \mathfrak{N} d\alpha/dz) dt$. Endlich vergrössert das Element seinen Inhalt mit der Geschwindigkeit $d\beta/dy + d\gamma/dz$ und wächst hierdurch die betrachtete Zahl um den Betrag $\mathfrak{Q}(d\beta/dy + d\gamma/dz) dt$. Sind die aufgezählten Beiträge sämmtlich Null, so ist eine Aenderung der betrachteten Zahl nicht möglich, wir haben also die Ursachen der Aenderung erschöpft und da sämmtliche Beiträge sehr klein sind, so entspricht ihre Summe der Gesamtänderung. Wir können aber diese letztere auch in anderer, mehr physikalischer Weise zerlegen, nämlich in den Beitrag, welchen das Vorhandensein der electrischen Kräfte in der Nachbarschaft allein und den Beitrag, welchen die Bewegung allein hervorbringen würde, wenn jedesmal die andere dieser Ursachen fehlte. Nach den für ruhende |Leiter geltenden Gesetzen ist der erstere Beitrag gleich $1/A \cdot (dZ/dy - dY/dz) dt$; der letztere ist nach unserer neu hinzugetretenen Behauptung

gleich Null; der erstere allein stellt also schon die Gesamtänderung dar. Wir setzen die beiden für die Gesamtänderung erhaltenen Ausdrücke einander gleich, dividiren durch dt , multipliciren mit A , addiren und subtrahiren die Glieder $\alpha d\mathfrak{M}/dy + \alpha d\mathfrak{N}/dz$, ordnen in zweckmässiger Weise und erhalten so, indem wir die gleichen Ueberlegungen auch für die übrigen Componenten der magnetischen und für die Componenten der electricischen Kraft durchführen, das folgende System der Grundgleichungen für bewegte Körper:

$$\begin{aligned}
 (1_a) \quad & \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \frac{d\mathfrak{Q}}{dt} + \frac{d}{dy}(\beta\mathfrak{Q} - \alpha\mathfrak{M}) - \frac{d}{dz}(\alpha\mathfrak{N} - \gamma\mathfrak{Q}) + \alpha \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) \right. \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}, \\ & A \left\{ \frac{d\mathfrak{M}}{dt} + \frac{d}{dz}(\gamma\mathfrak{M} - \beta\mathfrak{N}) - \frac{d}{dx}(\beta\mathfrak{Q} - \alpha\mathfrak{M}) + \beta \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) \right. \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}, \\ & A \left\{ \frac{d\mathfrak{N}}{dt} + \frac{d}{dx}(\alpha\mathfrak{N} - \gamma\mathfrak{Q}) - \frac{d}{dy}(\gamma\mathfrak{M} - \beta\mathfrak{N}) + \gamma \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) \right. \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}, \end{aligned} \right. \\ \\
 (1_b) \quad & \left\{ \begin{aligned} & A \left\{ \frac{d\mathfrak{X}}{dt} + \frac{d}{dy}(\beta\mathfrak{X} - \alpha\mathfrak{Y}) - \frac{d}{dz}(\alpha\mathfrak{Z} - \gamma\mathfrak{X}) + \alpha \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) \right. \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{dM}{dz} - \frac{dN}{dy} - 4\pi Au, \\ & A \left\{ \frac{d\mathfrak{Y}}{dt} + \frac{d}{dz}(\gamma\mathfrak{Y} - \beta\mathfrak{Z}) - \frac{d}{dx}(\beta\mathfrak{X} - \alpha\mathfrak{Y}) + \beta \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) \right. \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{dN}{dx} - \frac{dL}{dz} - 4\pi Av, \\ & A \left\{ \frac{d\mathfrak{Z}}{dt} + \frac{d}{dx}(\alpha\mathfrak{Z} - \gamma\mathfrak{X}) - \frac{d}{dy}(\gamma\mathfrak{Y} - \beta\mathfrak{Z}) + \gamma \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) \right. \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{dL}{dy} - \frac{dM}{dx} - 4\pi Aw. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

zu deren Vervollständigung die linearen Beziehungen gehören, welche die Polarisationen und die Strömungscomponenten mit den Kräften verbinden. Die Constanten dieser Relationen sind als Functionen der sich ändernden Zustände der bewegten Materie und insofern als Functionen der Zeit zu betrachten.

Unsere Ableitung der Gleichungen (1_a) und (1_b) erfor-

derte nicht, dass das benutzte Coordinatensystem absolut im Raume ruhte. Wir können daher unsere Gleichungen von dem zuerst gewählten Coordinatensystem ohne Aenderung der Form auf jedes beliebige andere, im Raume beliebig bewegte Coordinatensystem dadurch transformiren, dass wir unter α, β, γ die relativen Geschwindigkeitscomponenten in Bezug auf das neugewählte Coordinatensystem verstehen, und ebenso die von der Richtung abhängenden Constanten $\epsilon, \mu, \lambda, X', Y', Z'$ in jedem Augenblicke auf dieses beziehen. Daraus geht hervor, dass die absolute Bewegung eines starren Körpersystems keinen Einfluss auf irgend welche inneren electrodynamischen Vorgänge in demselben habe, sofern nur wirklich alle in Betracht kommenden Körper, also auch der Aether, an der Bewegung theilnehmen. Es geht ferner aus dieser Ueberlegung hervor, dass wenn sich auch nur ein einzelner Theil eines bewegten Systems bewegt wie ein starrer Körper, dass dann in diesem Theile sich die Vorgänge gerade so abspielen, als wie in ruhenden Körpern. Hat also die vorhandene Bewegung dennoch einen Einfluss auf diesen Theil, so kann doch dieser Einfluss nur entstanden sein in denjenigen Gebieten des Systems, in welchen Verzerrungen der Elemente stattfinden und muss sich von dort secundär fortgepflanzt haben zu denjenigen Gebieten, welche sich nach Art starrer Körper bewegen. Wird beispielsweise eine feste Metallmasse im magnetischen Felde plötzlich verschoben, so hat nach unseren Gleichungen diese Bewegung unmittelbar, d. h. gleichzeitig nur auf die Oberfläche und die Umgebung der Metallmasse einen Einfluss und ruft hier electriche Kräfte hervor, welche sich dann secundär, d. h. etwas später in das Innere der Masse fortpflanzen und hier Strömungen erzeugen.

Die aufgestellten Gleichungen sind nach Form und Absicht verwandt mit denjenigen, durch welche von Helmholtz im 78. Bande des Borchardt'schen Journals das Verhalten der electriche und magnetischen Kräfte in bewegten Körpern darstellte.¹⁾ Die Bezeichnungen sind

1) v. Helmholtz, Ges. Abhandl. 1. p. 745, Borchardt's Journ. f. Mathem. 78. p. 273. 1874.

zum Theil von dort entlehnt. Doch sind unsere Gleichungen von den dort gegebenen nicht etwa nur der Form nach verschieden, vielmehr auch dem Inhalt nach hinsichtlich solcher Glieder, welche bisher an der Erfahrung nicht geprüft werden können. Maxwell selbst scheint mir von einer consequenten Einreihung der Erscheinungen in bewegten Körpern in sein System abgesehen zu haben. Die zahlreichen Betrachtungen, welche er derartigen Erscheinungen widmet, beschränken sich auf Fälle, oder begnügen sich mit Annäherungen, welche eine Unterscheidung zwischen den Theorien der Fernkräfte und denen der vermittelten Wirkung nicht nöthig machen.

2. Physikalische Bedeutung der einzelnen Glieder.

Die Gleichungen (1_a) und (1_b) geben uns den zukünftigen Werth der Polarisationen in jedem festen Punkte des Raumes oder, wenn wir lieber wollen, in jedem Theilchen der bewegten Materie als eindeutig bestimmte Folgeerscheinung der gegenwärtigen electromagnetischen Zustände und der gegenwärtigen Bewegung in der Nachbarschaft des betrachteten Punktes. Dies ist nach der Anschauung unseres Systemes die physikalische Bedeutung derselben. Ganz anders fasst die übliche Anschauung die durch jene Gleichungen gegebene Verknüpfung auf. Sie sieht in den linksstehenden Aenderungsgeschwindigkeiten der Polarisationen die Ursache, in den rechtsstehenden inducirten Kräften die Folgeerscheinung. Entstanden ist diese Vorstellung durch den Umstand, dass uns die Polarisationen und ihre Aenderungen meist eher und deutlicher bekannt werden, als die gleichzeitig stattfindenden Kräfte, dass also die linken Seiten der Gleichungen in Hinsicht unserer Kenntniss das frühere sind. Es hat auch diese Vorstellung sehr grosse Vorthelle in den uns am meisten interessirenden Fällen; vom allgemeinen Standpunkte aus aber begegnet sie dieser Schwierigkeit, dass die Kräfte nicht eindeutig durch die Aenderungsgeschwindigkeiten der Polarisationen entgegengesetzter Art bestimmt sind, sondern von diesen Aenderungen unabhängige Summanden enthalten. Die übliche Theorie hilft sich, indem sie diese Summanden als electrostatische oder magnetische Kräfte den ihrer Angabe

nach durch unsere Gleichungen allein bestimmten electrodynamischen Kräften entgegenstellt. Obwohl wir eine solche Sonderung nicht billigen und daher die übliche Vorstellung über den Causalzusammenhang nicht annehmen können, ist es doch nicht ohne Interesse, zu zeigen, in welcher Weise in den einzelnen Gliedern unserer Gleichungen, die von der üblichen Theorie eingeführten Partialkräfte enthalten sind. Zu dem Ende zerlegen wir die Kräfte in der Form $X = X_1 + X_2$ etc., $L = L_1 + L_2$ etc. und setzen:

$$(2) \quad \begin{cases} X_1 = A(\gamma \mathfrak{M} - \beta \mathfrak{N}), & L_1 = A(\beta \mathfrak{Z} - \gamma \mathfrak{Y}), \\ Y_1 = A(\alpha \mathfrak{N} - \gamma \mathfrak{Z}), & M_1 = A(\gamma \mathfrak{X} - \alpha \mathfrak{Z}), \\ Z_1 = A(\beta \mathfrak{Z} - \alpha \mathfrak{M}), & N_1 = A(\alpha \mathfrak{Y} - \beta \mathfrak{X}), \end{cases}$$

wodurch wir dann für die $X_2, Y_2, Z_2, L_2, M_2, N_2$ Gleichungen erhalten, welche aus den für X, Y, Z, L, M, N bestehenden Gleichungen (1_a) und (1_b) durch Weglassung der zweiten und dritten Glieder der linken Seiten hervorgehen. Nun ist zunächst die Resultante der X_1, Y_1, Z_1 eine electricische Kraft, welche auftritt, sobald ein Körper sich im magnetischen Felde bewegt. Sie steht senkrecht auf der Richtung der Bewegung und der Richtung der magnetischen Kraftlinien, es ist diejenige Kraft, welche in engerem Sinne als die durch Bewegung inducirte electromotorische Kraft bezeichnet zu werden pflegt. Wir heben hervor, dass die Absonderung derselben aus der Gesamtkraft nach unseren Anschauungen schon deshalb eine physikalische Bedeutung nicht haben kann, weil dieser Anschauung die Vorstellung widerspricht, als könne das magnetische Feld als solches im Inneren eines Körpers eine relative Bewegung gegen denselben besitzen. Ein Gegenstück der Kraft X_1, Y_1, Z_1 ist die Kraft L_1, M_1, N_1 , welche sich in einem Nichtleiter bemerkbar machen muss, sobald derselbe durch die Kraftlinien eines electricischen Feldes bewegt wird; dieselbe ist noch durch keine Erfahrung bestätigt und fehlt in der älteren Electrodynamik.

Wenden wir weiter unsere Aufmerksamkeit der Resultanten der L_2, M_2, N_2 zu und denken uns zu dem Zwecke die allgemeinen Lösungen der für diese Grössen bestehenden Gleichungen dargestellt als Functionen der Grössen $u, d\mathfrak{X}/dt$,

$\alpha(d\mathfrak{X}/dx + d\mathfrak{Y}/dy + d\mathfrak{Z}/dz)$ etc. Setzen wir diese letzteren Grössen in den Functionen sämmtlich gleich Null, so bleibt ein erster Theil der Kraft übrig, welcher nicht von electrodynamischen Ursachen herrührt. Seine Componenten besitzen nothwendigerweise ein Potential, er stellt diejenige Fernkraft dar, welche nach der älteren Anschauung von magnetischen Massen ausgeht. Ein zweiter Theil der Kraft wird gegeben durch denjenigen Theil der Functionen, welcher zugleich und nur zugleich mit den u, v, w verschwindet. Er enthält die magnetische Fernkraft, welche von den eigentlichen electrischen Strömen auszugehen scheint. Den ganzen electrodynamischen Theil der Kraft $L_2 M_2 N_2$ erhalten wir, wenn wir in dem Ausdruck des zweiten Theiles die Grösse $4\pi Au$ ersetzen durch die Grösse:

$$4\pi Au + A \frac{d\mathfrak{X}}{dt} + A\alpha \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right)$$

und entsprechend mit den v, w verfahren. Es entspricht dies der Aussage, dass in Hinsicht der Erzeugung einer magnetischen Fernkraft dem eigentlichen Strome gleich zu achten sei erstens die Veränderung einer electrischen Polarisation, zweitens die convective Bewegung wahrer Electricität. Der letzte Theil dieser Aussage findet in dem Rowland'schen Versuche die gewünschte Bestätigung.

Endlich beachten wir die Kraft $X_2 Y_2 Z_2$. Es lässt sich zunächst auch aus dieser Kraft ein von den zeitlichen Veränderungen des Systems unabhängiger Theil absondern, welcher ein Potential besitzt und als electrostatische Fernkraft behandelt wird. Aus der übrig bleibenden electrodynamischen Kraft lässt sich ein zweiter Theil ablösen, welcher zugleich und nur zugleich mit den Grössen $d\mathfrak{Q}/dt, d\mathfrak{M}/dt, d\mathfrak{N}/dt$ verschwindet. Er stellt offenbar die Inductions-kraft dar, welche von veränderlichen magnetischen Momenten herrührt, aber er enthält in versteckter Form auch diejenige electrische Kraft, welche veränderlichen Strömen ihr Dasein verdankt. Endlich bleibt übrig ein dritter und letzter Theil, welcher als eine durch convectiv bewegten Magnetismus erregte electrische Kraft gedeutet werden und zur Erklärung gewisser Erscheinungen der unipolaren Induction herangezogen werden muss.

Diese Auseinandersetzungen zeigen, dass wir zu dem Gleichungssystem (1_a) und (1_b) auch dadurch hätten gelangen können, dass wir die Wirkung der von den älteren Theorien geforderten Einzelkräfte addirt und eine Reihe hypothetischer Glieder hinzugefügt hätten, welche an der vorhandenen Erfahrung weder bestätigt, noch widerlegt werden können. Der Weg, welchen wir beschritten haben, machte eine geringere Zahl unabhängiger Hypothesen nothwendig. Wir wenden uns nunmehr dazu, aus unseren Gleichungen die wichtigsten allgemeinen Aussagen abzuleiten.

3. Bewegung von Magneten und electrostatisch geladenen Körpern.

Als unabhängige Ursachen für die Veränderung der electrischen, bez. magnetischen Polarisation erscheinen in unserer Auffassung erstens die magnetischen, bez. electrischen Kräfte, zweitens die Bewegung der materiellen Körper. Erstere Ursache allein bewirkt nach dem, was wir für ruhende Körper ableiteten, keine Verschiebung der wahren Electricität in den nichtleitenden Körpern, keine Verschiebung des wahren Magnetismus überhaupt. Letztere Ursache bewirkt für sich allein wohl eine Verschiebung der Electricität und des Magnetismus gegen den ruhenden Raum, aber sie vermag keine Verschiebung gegen die bewegte Materie zu bewirken, da diese Materie bei der Bewegung die Kraftlinien, als deren freie Enden Electricität und Magnetismus betrachtet werden können, mit sich fortträgt. Es ist also auch, wenn beide Ursachen zusammenwirken, für den wahren Magnetismus überhaupt, für die wahre Electricität wenigstens in den Nichtleitern eine relative Bewegung gegen die umgebende Materie ausgeschlossen; Electricität und Magnetismus bewegen sich unter den genannten Umständen mit der Materie, in welcher sie sich finden, so, als ob sie unzerstörbar und fest an den Theilen derselben hafteten. Um die gleiche Ueberlegung in Zeichen durchzuführen, differentiiren wir das eine Mal die Gleichungen (1_a), das andere Mal die Gleichungen (1_b) beziehentlich nach $x y z$, und multipliciren mit dem als ruhend angesehenen Raumelement $d\tau$, auf welches sich die $\mathfrak{Q}$, $\mathfrak{M}$ etc. beziehen. Wir verstehen noch unter $d\tau'$ ein

Raumelement, welches zu jeder Zeit die im gegenwärtigen Augenblick in $d\tau$ enthaltene Materie umschliesst, wir nennen de' beziehentlich dm' die in $d\tau'$ enthaltene Menge der wahren Electricität, beziehentlich des wahren Magnetismus und $\mathfrak{Q}'$, $\mathfrak{M}'$ etc. die auf $d\tau'$ bezüglichen Werthe der $\mathfrak{Q}$, $\mathfrak{M}$ etc. Wir erhalten so:

$$(3_a) \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \frac{d}{dt} \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) \right. \\ & \quad + \alpha \frac{d}{dx} \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) + \beta \frac{d}{dy} \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) \\ & \quad \quad \quad + \gamma \frac{d}{dz} \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) \\ & \quad \left. + \left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz} \right) \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) \right\} d\tau \\ & = \frac{d}{dt} \left\{ \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) d\tau' \right\} = 4\pi \frac{dm'}{dt} = 0, \end{aligned} \right.$$

$$(3_b) \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \frac{d}{dt} \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) \right. \\ & \quad + \alpha \frac{d}{dx} \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) + \beta \frac{d}{dy} \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) \\ & \quad \quad \quad + \gamma \frac{d}{dz} \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) \\ & \quad \left. + \left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz} \right) \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) \right\} d\tau \\ & = \frac{d}{dt} \left\{ \left(\frac{d\mathfrak{X}}{dx} + \frac{d\mathfrak{Y}}{dy} + \frac{d\mathfrak{Z}}{dz} \right) d\tau' \right\} = 4\pi \frac{de'}{dt} \\ & = 4\pi \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right). \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichungen enthalten unsere Aussage und ergänzen dieselbe hinsichtlich der Leiter. Sind die Geschwindigkeiten $\alpha\beta\gamma$ so klein, dass die electrischen und magnetischen Zustände in jedem Augenblicke statischen Zuständen unendlich nahe bleiben können und beschränken wir uns auf die Betrachtung solcher quasistatischen Zustände, so ist der gewonnene Lehrsatz hinreichend, aber auch nothwendig, um die Abhängigkeit der ineinander überführbaren Zustände voneinander zu bestimmen. Die Hinzufügung dieses Satzes

erlaubt in derartigen Problemen die vollständigen, aber sehr complicirten Gleichungen (1_a) und (1_b) gleichwerthig zu ersetzen durch die sehr einfachen Gleichungen, welche für statische Probleme in ruhenden Körpern gelten und welche aus den Gleichungen (1_a) und (1_b) durch Nullsetzen der Geschwindigkeiten und der zeitlichen Aenderungen in allen Punkten des Raumes hervorgehen. Ohne den Begriff der Electricität und des Magnetismus einzuführen, ist eine gleiche Vereinfachung der Aussagen nicht möglich, und hierin vor Allem scheint mir die Unentbehrlichkeit begründet, welche diese Begriffe für die Electrostatik und die Darstellung der Erscheinungen an Magneten gewonnen haben.

4. Induction in geschlossenen Bahnen.

Die grössten Geschwindigkeiten, welche wir den uns umgebenden Körpern ertheilen können, sind noch so klein gegen die Lichtgeschwindigkeit, mit deren reciproken Werthe multiplicirt die α, β, γ in den Gleichungen (1_a) und (1_b) auftreten, dass eigentliche electrodynamische Wirkungen der Bewegung nur in dem einzigen besonderen Falle der genaueren Untersuchung zugänglich werden, dass diese Wirkungen in der Induction eines electrischen Stromes in einer geschlossenen metallischen Leitung bestehen. Um die Grösse solcher Wirkungen in geschlossenen Bahnen zu bestimmen, fassen wir ein beliebiges, nicht geschlossenes Flächenstück ω' ins Auge, welches, im Inneren der betrachteten Materie gelegen, sich mit den bewegten materiellen Theilchen, durch welche es einmal geführt wurde, verschiebt. Die augenblickliche Grenzcurve dieses Flächenstückes heisse s . ζ' bedeute die Zahl der magnetischen Kraftlinien, welche zu jeder Zeit die Fläche ω' durchschneiden. Als unabhängig wirkende Ursachen, welche eine Aenderung von ζ' herbeiführen, sehen wir wiederum an: erstens die electrischen Kräfte, zweitens die Bewegung der Materie. Würde erstere Ursache allein wirken, würde also das System ein ruhendes sein, so wäre die mit A multiplicirte Aenderungsgeschwindigkeit von ζ' gleich dem um den ganzen Umfang s genommenen Integral der electrischen Kraft, das Integral genommen in einem

Sinne, welcher von der Seite der positiven Normale aus gesehen, dem der Drehung des Uhrzeigers entspricht. Die Bewegung allein wirkend aber würde eine Aenderung von ζ' nicht zur Folge haben, da sie mit der Fläche ω' auch die diese Fläche durchsetzenden Kraftlinien fortführte. Es ist also auch in dem wirklichen Falle des Zusammenwirkens beider Ursachen das um die beliebige geschlossene Curve s in dem angegebenen Sinne genommene Integral der electrischen Kraft gleich der mit A multiplicirten Aenderungsgeschwindigkeit der Zahl der magnetischen Kraftlinien, welche eine anfänglich durch die Curve s begrenzte, der Bewegung folgende, übrigens aber beliebige Fläche ω' durchsetzen. Der Satz gilt auch in dem besonderen, aber für den Versuch einzig wichtigen Falle, dass die Curve s der Bahn eines linearen Leiters folgt und wird nicht ungünstig dadurch, dass die Bewegung hinreichend langsam ist, um die entstehenden Zustände beständig als stationäre, den entstehenden Strom als gleichförmig in allen Theilen der Leitung s erscheinen zu lassen.

Um unsere Ueberlegung in Zeichen zu kleiden, nennen wir n', x, n', y, n', z die Winkel, welche in jedem Augenblick die Normale des Elementes $d\omega'$ der bewegten Fläche ω' mit den Axen bildet. $\mathfrak{L}' \mathfrak{M}' \mathfrak{N}'$ seien die Werthe der $\mathfrak{L} \mathfrak{M} \mathfrak{N}$ in diesem Elemente. Es seien ferner bezeichnet mit $d\omega, n, x, n, y, n, z$ die Werthe der $d\omega', n', x, n', y, n', z$ in der Anfangslage. Wir beachten, dass wir aus rein geometrischen Gründen haben:

$$\frac{d}{dt} (d\omega' \cos n', x) = d\omega \left\{ \left(\frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz} \right) \cos n, x - \frac{d\beta}{dx} \cos n, y - \frac{d\gamma}{dx} \cos n, z \right\},$$

$$\frac{d}{dt} (d\omega' \cos n', y) = d\omega \left\{ - \frac{d\alpha}{dy} \cos n, x + \left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\gamma}{dz} \right) \cos n, y - \frac{d\gamma}{dy} \cos n, z \right\}.$$

$$\frac{d}{dt} (d\omega' \cos n', z) = d\omega \left\{ - \frac{d\alpha}{dz} \cos n, x - \frac{d\beta}{dz} \cos n, y + \left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} \right) \cos n, z \right\}.$$

und erhalten also:

$$\frac{d\zeta'}{dt} = \frac{d}{dt} \int (\mathfrak{L}' \cos n', x + \mathfrak{M}' \cos n', y + \mathfrak{N}' \cos n', z) d\omega'$$

$$\begin{aligned}
 &= \int \left(\frac{d\mathfrak{Q}}{dt} + \alpha \frac{d\mathfrak{Q}}{dx} + \beta \frac{d\mathfrak{Q}}{dy} + \gamma \frac{d\mathfrak{Q}}{dz} \right) \cos n, x d\omega \\
 &+ \int \left(\frac{d\mathfrak{M}}{dt} + \alpha \frac{d\mathfrak{M}}{dx} + \beta \frac{d\mathfrak{M}}{dy} + \gamma \frac{d\mathfrak{M}}{dz} \right) \cos n, y d\omega \\
 &+ \int \left(\frac{d\mathfrak{N}}{dt} + \alpha \frac{d\mathfrak{N}}{dx} + \beta \frac{d\mathfrak{N}}{dy} + \gamma \frac{d\mathfrak{N}}{dz} \right) \cos n, z d\omega \\
 &+ \int \mathfrak{Q} \left(\frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz} \right) \cos n, x d\omega - \int \mathfrak{Q} \frac{d\beta}{dx} \cos n, y d\omega - \int \mathfrak{Q} \frac{d\gamma}{dx} \cos n, z d\omega \\
 &- \int \mathfrak{M} \frac{d\alpha}{dy} \cos n, x d\omega + \int \mathfrak{M} \left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\gamma}{dz} \right) \cos n, y d\omega - \int \mathfrak{M} \frac{d\gamma}{dy} \cos n, z d\omega \\
 &- \int \mathfrak{N} \frac{d\alpha}{dz} \cos n, x d\omega - \int \mathfrak{N} \frac{d\beta}{dz} \cos n, y d\omega + \int \mathfrak{N} \left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} \right) \cos n, z d\omega;
 \end{aligned}$$

demnach unter Zuhülfenahme der Gleichungen (1_a) und (1_b):

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathfrak{Z}}{dt} &= \int \left\{ \left(\frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz} \right) \cos n, x + \left(\frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx} \right) \cos n, y + \left(\frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy} \right) \cos n, z \right\} d\omega \\
 &= \int (X dx + Y dy + Z dz),
 \end{aligned}$$

das letzte Integral um den Umfang s der Fläche ω genommen.

In besonderen Fällen vereinfacht sich der gewonnene Satz. Ist es möglich, einen einfach zusammenhängenden Raum abzugrenzen, welcher die bewegte Curve s vollständig enthält und in welchem sich wahrer Magnetismus nicht findet, so ist es offenbar ohne Einfluss, ob die Hülfsfläche ω' der Bewegung der materiellen Theile folgt oder eine von derselben unabhängige Verschiebung erleidet, wenn sie nur innerhalb jenes Raumes sich hält und von der Curve s begrenzt bleibt. In diesem Falle dürfen wir einfacher und darum doch eindeutig aussagen: das Integral der electrischen Kraft um die geschlossene Curve s genommen sei gleich der mit A multiplicirten Aenderungsgeschwindigkeit der Zahl von magnetischen Kraftlinien, welche von der Curve s umfasst werden. Halten wir die gemachte Voraussetzung fest und ist obendrein trotz der Bewegung von s die magnetische Polarisation in jedem festen Punkte des Raumes constant, so dürfen wir sagen, die in der Curve s inducirte Kraft sei

gleich der mit A multiplicirten Zahl der im Raume ruhend gedachten magnetischen Kraftlinien, welche die Curve s bei ihrer Bewegung in bestimmtem Sinne durchschneidet. Rühren die magnetischen Kräfte, unter deren Einfluss sich die Curve s bewegt, einzig und allein von dem Einflusse des gleichförmigen Stromes in einer Strombahn t her, so ist die Zahl der s durchsetzenden Kraftlinien, wie wir sahen¹⁾, gleich dem Product aus dem Neumann'schen Potential der Curven s und t aufeinander und der Stromstärke in t . In diesem Falle gibt also die mit A multiplicirte Aenderung des genannten Productes auf die Zeiteinheit berechnet die in der Curve s wirksame electromotorische Kraft.

In der einen oder anderen Form enthalten diese Sätze alle bekannten sorgfältig untersuchten Fälle der Induction. Auch die Gesetze der unipolaren Induction lassen sich aus der allgemeinen Aussage leicht herleiten. Inductionserscheinungen in dreifach ausgedehnten Körpern sind nur in beschränktem Maasse quantitativ erforscht worden. Die Gleichungen, durch welche Jochmann²⁾ und andere den Umfang der gefundenen Thatsachen wiedergeben konnten, entstehen unmittelbar aus unseren allgemeinen Gleichungen durch Weglassung einer Reihe von Gliedern, welche infolge der besonderen Natur der behandelten Probleme verschwinden.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass wir den allgemeinen Satz der Induction in eine weitere, sehr elegante Form kleiden können, wenn wir uns erlauben, von einer selbstständigen Bewegung der Kraftlinien zu reden und allgemein jede Aenderung der magnetischen Polarisation als die Folge einer solchen Bewegung der Kraftlinien anzusehen. Wir können alsdann auch allgemeingültig und erschöpfend aussagen: es sei die in einer beliebigen geschlossenen Curve s inducirte electricische Kraft gleich der mit A multiplicirten Zahl der magnetischen Kraftlinien, welche in der Zeiteinheit von der Curve s in bestimmtem Sinne durchschnitten werden. Indessen, wenn gegen die gelegentliche Benutzung der zu Grunde liegenden Anschauungsweise nichts

1) H. Hertz, l. c. p. 614.

2) Jochmann, Crelle's Journ. 63. p. 1. 1863.

einzuwenden ist, so thun wir doch besser, sie in der gegenwärtigen Abhandlung zu vermeiden. Denn die von Faraday ebenfalls benutzte, von Poynting¹⁾ entwickelte Vorstellung, als könnten die Kraftlinien eine relative Bewegung gegen das umgebende Medium besitzen, ist zwar höchst bemerkenswerth und mag durchführbar sein; sie ist aber durchaus verschieden von der hier benutzten Anschauung, derzufolge die Kraftlinien lediglich ein Symbol für besondere Zustände der Materie darstellen. Es hat keinen Sinn, von einer selbstständigen Bewegung solcher Zustände zu reden. Auch ist zu bemerken, dass die controlirbare Ab- und Zunahme der Kraftlinien in allen Theilen des Raumes die unterstellte Bewegung der Kraftlinien noch nicht eindeutig bestimmt. Der eben ausgesprochene Satz würde daher an sich auch nicht in allen Fällen eindeutig die Grösse der Induction liefern, sondern vielmehr als eine Definition zu betrachten sein, durch welche unter den möglichen Bewegungen der Kraftlinien eine bestimmte als die wirkliche bezeichnet wird.

5. Behandlung von Gleitflächen.

An der Grenze zweier heterogenen Körper können die electrodynamischen Constanten in unstetiger Weise von einem Werthe zu einem anderen übergehen, ohne dass gleichzeitig die Geschwindigkeitscomponenten $\alpha \beta \gamma$ an dieser Grenzfläche unstetige Aenderungen erlitten. Als Unstetigkeitsflächen dieser Art sind zu betrachten die Berührungsflächen zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten oder zwischen Flüssigkeiten untereinander; auch steht es uns frei, von dieser Beschaffenheit den Uebergang an der Grenze der Körper gegen den Aether vorauszusetzen. Das Hinzutreten der stetigen Bewegung gibt an solchen Unstetigkeitsflächen zu neuen Betrachtungen keinen Anlass; die Zustände der materiellen Theile auf beiden Seiten der Fläche sind durch dieselben Relationen mit einander verknüpft, welche auch in ruhenden Körpern Gültigkeit haben.

Anders liegt die Sache für Flächen, an welchen auch

1) J. H. Poynting, Phil. Trans. 2. p. 277. 1885.

die Geschwindigkeitscomponenten unstetigen Aenderungen unterliegen. Da nach einer Bemerkung der Einleitung die Unstetigkeit nur die zur Grenzfläche parallelen Componenten der Geschwindigkeit betreffen kann, so bezeichnen wir Flächen dieser Art passend als Gleitflächen. Sie können sich finden zwischen festen Körpern, welche einander berühren; auch ist es bisweilen bequem und bei unserer Unkenntniss des wahren Verhältnisses alsdann auch erlaubt, die Grenzfläche eines Körpers gegen den Aether als eine Gleitfläche anzusehen. Wie wir ebenfalls schon in der Einleitung bemerkten, behandeln wir eine Gleitfläche als den Grenzfall einer Uebergangsschicht, in welcher die Bewegungen und möglicherweise auch die electrodynamischen Constanten zwar sehr schnell aber doch stetig von einem Werth auf einen anderen übergehen. Diese Auffassung verbürgt uns, dass die allgemeinen Sätze, welche wir bisher ableiteten, nicht ungültig werden in einem Systeme, in welchem sich Gleitstellen vorfinden, sie findet ihre Berechtigung darin, dass sie zu Widersprüchen mit der Erfahrung nicht führt. Damit sie hinreichend sei, um die Verhältnisse in der Grenzfläche zu bestimmen, muss die Art des Uebergangs gewissen allgemeinen Beschränkungen unterworfen werden. Wir geben diese Beschränkungen in der Gestalt von Voraussetzungen über die Endlichkeit einer Reihe von Grössen auch in der Uebergangsschicht selbst. Von dem Auftreten electromotorischer Kräfte in der Gleitfläche sehen wir ab. Wir verlegen den Anfangspunkt des Coordinatensystems, auf welches wir uns beziehen, in einen beliebigen Punkt des in Betracht genommenen Elementes der Uebergangsschicht und lassen ihn diesem Punkte auch bei der Bewegung folgen. Wir geben ferner der z -Axe eine solche Richtung, dass sie auf dem Elemente der Gleitfläche senkrecht steht und auch bei der Bewegung senkrecht bleibt. Die Uebergangsschicht bildet dann stets die unmittelbare Nachbarschaft der xy -Ebene. Wir setzen voraus, dass auch in der Uebergangsschicht selbst die Grössen:

$$\begin{array}{cccccc}
 X & Y & Z & L & M & N \\
 \mathfrak{X} & \mathfrak{Y} & \mathfrak{Z} & \mathfrak{L} & \mathfrak{M} & \mathfrak{N} \\
 u & v & w & \alpha & \beta & \gamma
 \end{array}$$

endlich bleiben, ebenso die Differentialquotienten dieser Grössen parallel zur Gleitfläche, also nach x und y , ferner die Differentialquotienten der Grössen:

$$\cdot \quad \mathfrak{X} \quad \mathfrak{Y} \quad \mathfrak{Z} \quad \mathfrak{E} \quad \mathfrak{M} \quad \mathfrak{N}$$

nach der Zeit t . Dagegen dürfen wir nicht ausschliessen, dass die Differentialquotienten nach z unendlich werden, mit Ausnahme von $d\gamma/dz$, welches zufolge der erwähnten Bemerkung der Einleitung endlich bleiben muss. γ selbst ist demnach überall in der Uebergangsschicht verschwindend klein. Dies vorausgesetzt, multipliciren wir die ersten beiden Gleichungen der Systeme (1_a) und (1_b) mit dz , integriren nach z durch die Uebergangsschicht hindurch zwischen zwei derselben äusserst naheliegenden Punkten und beachten, dass bei der Kürze des Integrationsweges das Integral jeder in der Schicht endlich bleibenden Grösse verschwindet. Wir erhalten so, indem wir den Index 1 auf die eine Seite, den Index 2 auf die andere Seite der Grenzfläche beziehen, die vier Gleichungen:

$$(5_a) \quad A \int_1^2 \mathfrak{N} \frac{d\alpha}{dz} dz = Y_2 - Y_1, \quad -A \int_1^2 \mathfrak{N} \frac{d\beta}{dz} dz = X_2 - X_1,$$

$$(5_b) \quad -A \int_1^2 \mathfrak{Z} \frac{d\alpha}{dz} dz = M_2 - M_1, \quad A \int_1^2 \mathfrak{Z} \frac{d\beta}{dz} dz = L_2 - L_1.$$

Dieselben geben die Verknüpfung der zur Grenzfläche tangentialen Kraftcomponenten auf beiden Seiten derselben miteinander. Die zur Grenzfläche normalen Componenten sind hier wie in ruhenden Körpern verknüpft durch die Bedingung, dass die Flächendichtigkeit des wahren Magnetismus in der Grenzfläche sich nicht auf andere Weise ändern könne, als durch Convection und die Flächendichtigkeit der wahren Electricität nicht auf anderem Wege, als entweder durch Convection oder durch einen eigentlichen Strom.

Ist das betrachtete Element der Grenzsicht von einer Belegung mit wahrer Electricität und wahren Magnetismus frei, so sind $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{N}$ im Inneren der Uebergangsschicht constant, die Gleichungen (5_a) und (5_b) nehmen dann die einfacheren Formen an:

$$(5_c) \quad X_2 - X_1 = A\Re(\beta_1 - \beta_2), \quad Y_2 - Y_1 = A\Re(\alpha_2 - \alpha_1)$$

$$(5_d) \quad L_2 - L_1 = A\Im(\beta_2 - \beta_1), \quad M_2 - M_1 = A\Im(\alpha_1 - \alpha_2).$$

Um ein Beispiel zu geben, in welchem diese Gleichungen zur Anwendung kommen würden, denken wir uns, dass ein fester Rotationskörper um seine Axe sich drehe in einem ihn eng umschliessenden Hohlraum eines anderen festen Körpers. Wird dies System dem Einfluss einer magnetischen Kraftvertheilung unterworfen, welche symmetrisch um die Rotationsaxe ist, so wird nach unserer Auffassung weder im Inneren des rotirenden Körpers, noch auch im Inneren der ihn umhüllenden Masse ein Anlass zum Auftreten electrischer Kräfte vorliegen. Solche Kräfte werden in der That ausbleiben, wenn die magnetische Erregung sich ganz auf das Innere des einen oder des anderen Körpers beschränkt. Durchsetzen aber die Kraftlinien die Fläche, in welcher beide Körper aneinander gleiten, so werden an dieser Fläche die durch Gleichung (5^c) gegebenen electromotorischen Kräfte wachgerufen, welche sich in das Innere der Körper verbreiten und dort die electrischen Spannungen und Ströme erzeugen, über deren thatsächliches Auftreten unter solchen Verhältnissen uns die Versuche nicht im Zweifel lassen. Sind die betrachteten Körper Nichtleiter und unterwerfen wir sie dem Einfluss electrischer Kräfte, welche zur Rotationsaxe symmetrisch vertheilt sind und an der Gleitfläche nicht verschwinden, so ruft nunmehr die eingeleitete Bewegung zufolge der Gleichungen (5_d) in der Nachbarschaft magnetische Kräfte hervor. Derartige Wirkungen sind allerdings noch nicht mit gleicher Sicherheit wie die zuerst erwähnten beobachtet worden, doch liegt wenigstens eine Andeutung derselben in den Versuchen des Hrn. Röntgen vor.¹⁾

In dem allgemeinen Falle, in welchem sich an der Grenzfläche eine Belegung wahrer Electricität und wahren Magnetismus findet, genügt die Kenntniss der Flächendichtigkeit derselben allein nicht, um die Integrale der Gleichungen (5_a) und (5_b) zu ermitteln; es muss vielmehr weiter bekannt sein, in welchem Maasse in der Uebergangsschicht Electricität und Magnetismus an der Bewegung des einen und des

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 35. p. 264. 1888.

anderen der sich berührenden Körper theilnehmen. Diese Unbestimmtheit liegt durchaus in der Natur der Sache. Man denke sich in dem Rowland'schen Versuch über die magnetische Wirkung der convectiv bewegten Electricität die electrisirte Scheibe rotirend anstatt in Luft in einem eng umschliessenden festen Isolator. Die magnetische Wirkung würde offenbar bis zum Verschwinden herabsinken in dem Maasse, in welchem die Electricität von der Oberfläche der rotirenden Scheibe auf die berührende Oberfläche des ruhenden Körpers überginge.

6. Erhaltung der Energie. Ponderomotorische Kräfte.

Wir denken uns den Uebergang des Systems aus dem Anfangszustand in den Endzustand während eines jeden Zeitelementes in zwei Stadien zerlegt. Das erste Stadium soll sämtliche materiellen Theile aus der Anfangslage in die Endlage überführen und dabei die Kraftlinien lediglich der Bewegung der materiellen Theile folgen lassen. In dem zweiten Stadium soll die Wirkung der nunmehr vorhandenen electrischen und magnetischen Kräfte zur Geltung kommen und auch die electromagnetischen Zustände in die Endlage überführen. Die Aenderung, welche die electromagnetische Energie des Systems während des ganzen Ueberganges erfährt, ist die Summe der Aenderungen, welche sie in den beiden Stadien erleidet. Die Vorgänge während des zweiten Stadiums sind Vorgänge in ruhenden Körpern; wir wissen bereits, in welcher Weise bei solchen Vorgängen die Aenderungen der electromagnetischen Energie durch andere Formen der Energie compensirt werden. Während des ersten Stadiums aber ändert sich die electromagnetische Energie eines jeden materiellen Theiles des Systems ebenfalls; es bleibt also übrig, Rechenschaft abzulegen über den Verbleib der so verminder-ten oder den Ursprung der so vermehrten electromagnetischen Energie. Für den Umfang der vorhandenen Erfahrung lässt sich ohne Unsicherheit die Richtigkeit der Aussage erweisen, dass in jedem vollständigen electromagnetischen System die in Rede stehende Energie compensirt wird durch die mechanische Arbeit, welche während des betrachteten Zeitelementes von den electrischen und magnetischen pondero-

motorischen Kräften des Systems geleistet wird. Als allgemeingültig angenommen reicht indessen diese Aussage noch nicht hin, um allgemein und mit Strenge die ponderomotorischen Kräfte aus den berechenbaren Aenderungen der electromagnetischen Energie abzuleiten. Wir fügen deshalb derselben zwei ihr nicht widersprechende Annahmen hinzu, welche nicht durch die Erfahrung, sondern durch unsere besonderen Anschauungen gefordert werden. Die erste Annahme erklärt die angegebene und für jedes vollständige electromagnetische System erfahrungsmässig zutreffende Aussage auch für jeden beliebigen materiellen Theil eines solchen Systems für gültig. Die zweite Annahme sagt aus, dass ein beliebiger Theil des Systems auf das übrige System keine anderen ponderomotorischen Kräfte ausüben könne, als Druckkräfte, welche an der gemeinsamen Oberfläche von den Elementen des ersten Theils auf die berührenden Elemente des übrigen Theils ausgeübt werden und welche in jedem Punkte der Berührungsfläche lediglich von den electromagnetischen Zuständen der unmittelbaren Nachbarschaft abhängig sind. Durch die erste Annahme sind eindeutig die von der zweiten Annahme geforderten Druckkräfte bestimmt; wir wollen die Grösse derselben ableiten und zeigen, dass sie hinreichen, um die Thatfachen der unmittelbaren Wahrnehmung zu erklären. Dass dann auch in bewegten Körpern dem Princip von der Erhaltung der Kraft Genüge geleistet ist, geht aus der Ableitung der Druckkräfte selber hervor.

Fassen wir während des Zeitelementes dt die magnetische Energie eines materiellen Theilchens ins Auge, dessen veränderliches Volumen $d\tau'$ genannt werden möge, während $d\tau$ den Werth von $d\tau'$ im Beginne des Zeitelementes dt bezeichne. Den Anfangspunkt des benutzten Coordinatensystems legen wir zur Vereinfachung der Betrachtungen dauernd in einen materiellen Punkt des Raumes $d\tau'$. Würde sich $d\tau'$ bewegen wie ein starrer Körper, indem es seine Kraftlinien mit sich fortführt, so würde sich sein Energieinhalt nicht ändern. Allgemein muss also die Aenderung dieser Energie lediglich eine Function der Verzerrungen sein, welche $d\tau'$ infolge der Bewegung erleidet; unsere Aufgabe ist zunächst, jene Aenderung in dieser Form darzustellen.

Es ändern sich nun aber infolge der Verzerrungen nicht allein die Polarisationen, sondern auch die Eigenschaften des materiellen Trägers derselben, also die magnetischen Constanten. Um diese Aenderung in die Rechnung einführen zu können, müssen wir eine Reihe weiterer Bezeichnungen festsetzen. Wir definiren zunächst neben den Constanten μ eine Reihe von Constanten μ' durch die Bestimmung, dass sein soll:

$$\begin{aligned} & \mathfrak{L} L + \mathfrak{M} M + \mathfrak{N} N \\ &= \mu_{11} L^2 + 2\mu_{12} LM + \text{etc.} \\ &= \mu_{11}' \mathfrak{L}^2 + 2\mu_{12}' \mathfrak{L} \mathfrak{M} + \text{etc.} \end{aligned}$$

Die μ' sind also die Coëfficienten der $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ in den linearen Functionen dieser Grössen, durch welche die Kräfte dargestellt werden. Wir nennen ferner für den Augenblick $\xi \eta \zeta$ die Verschiebungen, welche der Punkt, dessen Geschwindigkeiten $\alpha \beta \gamma$ sind, aus der im Anfang der Zeit dt innegehabten Lage erleidet. Es sind dann die Grössen:

$$\frac{d\xi}{dx} = x_x, \quad \frac{d\xi}{dy} + \frac{d\eta}{dx} = x_y, \quad \text{etc.}^1),$$

die Componenten der Verzerrungen des Elementes $d\tau'$, in welchem die Verschiebungen $\xi \eta \zeta$ sich finden. Die Constanten μ' sind Functionen dieser Grössen, sie hängen ausserdem ab von den Drehungen ϱ, σ, τ , welche das Element neben der Verzerrung erleidet. Da während des Zeitelementes dt sowohl die x_x, x_y , etc., als die ϱ, σ, τ verschwindend klein bleiben, so ist die Abhängigkeit eine lineare, sie ist uns bekannt, sobald uns die Differentialquotienten der μ' nach den $\varrho, \sigma, \tau, x_x, x_y$ etc. gegeben werden. Die Differentialquotienten nach den ϱ, σ, τ sind aus den augenblicklichen Werthen der μ' selbst berechenbar. Für die Differentialquotienten nach den x_x, x_y , etc. aber gilt nicht das Gleiche und wir müssen daher annehmen, dass uns anderweitig gegeben werden die Grössen:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{11}'}{dx_x} &= \mu_{11}',_{11}, & \frac{d\mu_{11}'}{dx_y} &= \mu_{11}',_{12}, \quad \text{etc.,} \\ \frac{d\mu_{12}'}{dx_x} &= \mu_{12}',_{11}, & \frac{d\mu_{12}'}{dx_y} &= \mu_{12}',_{12}, \quad \text{etc.,} \quad \text{etc.} \end{aligned}$$

1) Vgl. G. Kirchhoff, Mechanik p. 123. 1877.

Die so definirten 36 Constanten entsprechen offenbar magnetischen Eigenschaften des besonderen den Raum $d\tau'$ erfüllenden Stoffes in seinem augenblicklichen Zustande der Deformation; keine dieser Constanten können wir zu unserem Vorhaben entbehren, keine können wir auch aus den bisher behandelten magnetischen Eigenschaften des Stoffes a priori ableiten. Durch geeignete Orientirung des benutzten Coordinatensystemes lässt sich die Zahl der erforderlichen Constanten vermindern; eine Verminderung tritt ebenfalls ein, wenn Symmetrieverhältnisse hinsichtlich des gewählten Coordinatensystemes obwalten. In dem einfachsten Falle, in welchem die Substanz sowohl im Anfangszustande isotrop ist, als auch trotz jeder eintretenden Deformation isotrop bleibt, in einer Flüssigkeit also, sinkt die Zahl der neuen Constanten auf eine einzige herab, welche alsdann zusammen mit der einen Magnetisirungsconstanten die magnetischen Eigenschaften in ausreichender Weise definirt. Es erscheint übrigens nicht unwahrscheinlich, dass auch im allgemeinen Falle nothwendige Beziehungen zwischen den Constanten sich nachweisen lassen, welche dieselben auf eine kleinere Anzahl unabhängiger Constanten zu reduciren getatten.

Diese Bezeichnungen nun vorausgesetzt, erhalten wir für die in der Zeiteinheit erfolgende Aenderung des magnetischen Energieinhaltes des Raumes $d\tau'$ nacheinander die folgenden Ausdrücke:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{8\pi} (\mathfrak{L} L + \mathfrak{M} M + \mathfrak{N} N) d\tau' \right\} \\ &= \frac{1}{8\pi} \left\{ d\tau \frac{d}{dt} (\mu_{11}' \mathfrak{L}^2 + 2\mu_{12}' \mathfrak{L} \mathfrak{M} + \text{etc.}) \right. \\ &\quad \left. + (\mathfrak{L} L + \mathfrak{M} M + \mathfrak{N} N) \frac{d}{dt} d\tau' \right\} \\ &= \frac{1}{8\pi} d\tau \left\{ 2 \left(L \frac{d\mathfrak{L}}{dt} + M \frac{d\mathfrak{M}}{dt} + N \frac{d\mathfrak{N}}{dt} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{d\mu_{11}'}{dt} \mathfrak{L}^2 + 2 \frac{d\mu_{12}'}{dt} \mathfrak{L} \mathfrak{M} + \text{etc.} \right) \right. \\ &\quad \left. + (\mathfrak{L} L + \mathfrak{M} M + \mathfrak{N} N) \left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz} \right) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wir entfernen in dem letzten derselben die Differentialquotienten nach t . Für die Grössen $d\mathfrak{L}/dt$, $d\mathfrak{M}/dt$, $d\mathfrak{N}/dt$

geben uns die Gleichungen (1_a), indem wir in denselben nur den Einfluss der Bewegung berücksichtigen und die Geschwindigkeiten α, β, γ in Hinblick auf die besondere Wahl unseres Coordinatensystems gleich Null setzen:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathfrak{L}}{dt} &= -\mathfrak{L} \left(\frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz} \right) + \mathfrak{M} \frac{d\alpha}{dy} + \mathfrak{N} \frac{d\alpha}{dz}, \\ \frac{d\mathfrak{M}}{dt} &= -\mathfrak{M} \left(\frac{d\gamma}{dz} + \frac{d\alpha}{dx} \right) + \mathfrak{N} \frac{d\beta}{dz} + \mathfrak{L} \frac{d\beta}{dx}, \\ \frac{d\mathfrak{N}}{dt} &= -\mathfrak{N} \left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} \right) + \mathfrak{L} \frac{d\gamma}{dx} + \mathfrak{M} \frac{d\gamma}{dy}.\end{aligned}$$

Ferner haben wir für die Grösse $d\mu_{11}'/dt$:

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_{11}'}{dt} &= \frac{d\mu_{11}'}{dx_x} \cdot \frac{dx_x}{dt} + \frac{d\mu_{11}'}{dx_y} \cdot \frac{dx_y}{dt} + \text{etc.} \\ &\quad + \frac{d\mu_{11}'}{d\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{dt} + \text{etc.} \\ &= \mu_{11,11}' \frac{d\alpha}{dx} + \mu_{11,12}' \left(\frac{d\alpha}{dy} + \frac{d\beta}{dx} \right) + \text{etc.} \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{d\mu_{11}'}{d\varrho} \left(\frac{d\gamma}{dy} - \frac{d\beta}{dz} \right) + \text{etc.}\end{aligned}$$

Analoge Ausdrücke leiten wir ab für du_{12}'/dt , etc. Wir setzen alle diese Ausdrücke in die rechte Seite der Gl. (6) ein, es wird alsdann diese Seite eine homogene lineare Function der neun Differentialquotienten der $\alpha \beta \gamma$ nach den xyz . Wir können und wollen aber diese Function so ordnen, dass sie uns erscheint als homogene lineare Function der sechs Deformationsgeschwindigkeiten $d\alpha/dx$, $d\alpha/dy + d\beta/dx$, etc. und der drei Rotationsgeschwindigkeiten $\frac{1}{2}(d\alpha/dy - d\beta/dx)$, etc. Wir beachten dabei, dass die Coëfficienten der drei Rotationsgeschwindigkeiten nothwendigerweise identisch verschwinden müssen, da eine Bewegung des Theilchens als starren Körpers eine Aenderung seines Energieinhaltes nicht herbeiführt. Dementsprechend werfen wir die mit diesen Rotationsgeschwindigkeiten behafteten Glieder einfach ab und erhalten nunmehr als Endresultat, indem wir noch durch Division mit $d\tau$ auf die Einheit des Volumens reduciren:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{d\tau} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{8\pi} (\mathfrak{L} L + \mathfrak{M} M + \mathfrak{N} N) d\tau \right\} \\
 (6_a) \quad & = \frac{1}{8\pi} \frac{d\alpha}{dx} (\mathfrak{L} L - \mathfrak{M} M - \mathfrak{N} N + \mu_{11}',_{11} \mathfrak{L}^2 + 2\mu_{12}',_{11} \mathfrak{L} \mathfrak{M} + \text{etc.}) \\
 & + \frac{1}{8\pi} \frac{d\beta}{dy} (-\mathfrak{L} L + \mathfrak{M} M - \mathfrak{N} N + \mu_{11}',_{22} \mathfrak{L}^2 + 2\mu_{12}',_{22} \mathfrak{L} \mathfrak{M} + \text{etc.}) \\
 & + \frac{1}{8\pi} \frac{d\gamma}{dz} (-\mathfrak{L} L - \mathfrak{M} M + \mathfrak{N} N + \mu_{11}',_{33} \mathfrak{L}^2 + 2\mu_{12}',_{33} \mathfrak{L} \mathfrak{M} + \text{etc.}) \\
 & + \frac{1}{8\pi} \left(\frac{d\beta}{dz} + \frac{d\gamma}{dy} \right) (\mathfrak{M} M + \mathfrak{N} N + \mu_{11}',_{23} \mathfrak{L}^2 + 2\mu_{12}',_{23} \mathfrak{L} \mathfrak{M} + \text{etc.}) \\
 & + \frac{1}{8\pi} \left(\frac{d\gamma}{dx} + \frac{d\alpha}{dz} \right) (\mathfrak{L} N + \mathfrak{N} L + \mu_{11}',_{13} \mathfrak{L}^2 + 2\mu_{12}',_{13} \mathfrak{L} \mathfrak{M} + \text{etc.}) \\
 & + \frac{1}{8\pi} \left(\frac{d\alpha}{dy} + \frac{d\beta}{dx} \right) (\mathfrak{M} L + \mathfrak{L} M + \mu_{11}',_{12} \mathfrak{L}^2 + 2\mu_{12}',_{12} \mathfrak{L} \mathfrak{M} + \text{etc.})
 \end{aligned}$$

In der rechts stehenden linearen Function der Verzer-
 rungsgeschwindigkeiten gibt nun offenbar der negativ ge-
 nommene Coëfficient einer jeden dieser Geschwindigkeiten
 diejenige Druckcomponente an, mit welcher die magnetisch
 gestörte Materie die betreffende Verzerrung zu vergrössern
 strebt. Nennen wir nämlich in üblicher¹⁾ Bezeichnungsweise
 $X_x X_y X_z$ die Componente des Druckes, welchen die Materie
 des Elementes $d\tau$ auf eine senkrecht zur x -Axe gelegte Schnitt-
 fläche ausübt, und erweitern wir diese Symbolik auch auf die
 Richtung der anderen Axen, so gibt der Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 & X_x \frac{d\alpha}{dx} + Y_y \frac{d\beta}{dy} + Z_z \frac{d\gamma}{dz} \\
 & + Y_z \left(\frac{d\beta}{dz} + \frac{d\gamma}{dy} \right) + X_z \left(\frac{d\gamma}{dx} + \frac{d\alpha}{dz} \right) + X_y \left(\frac{d\alpha}{dy} + \frac{d\beta}{dx} \right)
 \end{aligned}$$

die mechanische Arbeit an, welche der materielle Inhalt des
 Elementes $d\tau$ bei eintretender Verzerrung leistet, berechnet
 auf die Einheit der Zeit und des Volumens. Nach unserer
 Annahme ist diese mechanische Arbeit der infolge der Ver-
 zerrung verlorenen magnetischen Energie gleich. Da dies
 gilt für jede mögliche Deformation, so ergibt sich die Rich-
 tigkeit unserer Aussage. Jede der gewonnenen Druckcom-

1) G. Kirchhoff, Mechanik. Elfte Vorlesung.

ponenten ist eine homogene quadratische Function der drei Componenten der herrschenden magnetischen Kraft, mit gleichem Rechte auch der drei Componenten der herrschenden magnetischen Polarisation. Durch vollkommen analoge Betrachtungen lassen sich vollkommen analoge Ausdrücke herleiten für die Druckkräfte, welche infolge der electricischen Störungen auftreten. Der Gesamtdruck ergibt sich gleich der Summe des magnetischen und des electricischen.

An die gefundenen Werthe der ponderomotorischen Druckkräfte knüpfen wir drei Bemerkungen. Die erste Bemerkung betrifft die Unterschiede zwischen unserem System der Drucke und dem System, welches Maxwell für den allgemeinen Fall angegeben hat, in welchem Kräfte und Polarisationen verschiedene Richtung haben.¹⁾ Maxwell's Formen sind zunächst einfacher, da bei ihrer Ableitung auf die mögliche Deformation des Mediums keine Rücksicht genommen ist. Ein Unterschied von weit grösserer Wichtigkeit besteht darin, dass die Druckcomponenten, welche nach der angewandten Symbolik mit X_y und Y_x zu bezeichnen sind, bei Maxwell verschiedene Werthe haben, bei uns identisch sind. Nach unserem System wird jedes sich selbst überlassene materielle Theilchen lediglich seine Gestalt verändern, zufolge des Maxwell'schen Systems würde es zugleich als Ganzes eine Rotation annehmen. Die Maxwell'schen Drucke können daher inneren Vorgängen des Elements ihr Dasein nicht verdanken, sie finden also keinen Platz in der hier ausgearbeiteten Theorie. Sie sind allerdings zulässig, wenn man von der Annahme ausgeht, dass im Inneren der bewegten Körper der Aether dauernd ruht und den nöthigen Stützpunkt für die eintretende Drehung liefert.

Die zweite Bemerkung betrifft die Vereinfachung, welche unsere Formeln annehmen, wenn wir sie anwenden auf Körper, welche isotrop sind und trotz jeder Deformation isotrop bleiben, also auf Flüssigkeiten. Das System der Constanten μ' beschränkt sich hier auf die eine Constante $\mu' = 1/\mu$. Bezeichnen wir ferner mit σ die Dichtigkeit der Flüssigkeit, so haben wir

1) Maxwell, Treat. on electr. and magnet. 2. p. 254. 1873.

$$\mu_{11}',_{11} = \mu_{22}',_{22} = \mu_{33}',_{33} = - \frac{d\left(\frac{1}{\mu}\right)}{d \log \sigma} = \frac{1}{\mu^2} \frac{d\mu}{d \log \sigma},$$

$$\mu_{12}',_{11} = \text{etc.} = 0.$$

Also werden die Druckcomponenten:

$$(6b) \begin{cases} X_x = \frac{\mu}{8\pi} (-L^2 + M^2 + N^2) - \frac{d\mu}{8\pi d \log \sigma} (L^2 + M^2 + N^2), \\ Y_y = \frac{\mu}{8\pi} (L^2 - M^2 + N^2) - \frac{d\mu}{8\pi d \log \sigma} (L^2 + M^2 + N^2), \\ Z_z = \frac{\mu}{8\pi} (L^2 + M^2 - N^2) - \frac{d\mu}{8\pi d \log \sigma} (L^2 + M^2 + N^2), \\ X_y = - \frac{\mu}{4\pi} LM, \quad X_z = - \frac{\mu}{4\pi} NL, \quad Y_z = - \frac{\mu}{4\pi} MN. \end{cases}$$

Zu völlig identischen Formen ist im Verfolg eines ähnlichen Gedankenganges für den gleichen Fall bereits von Helmholtz¹⁾ gelangt, in dessen Formeln die unseren übergehen, wenn wir die Bezeichnungen in der Weise ändern, dass wir L, M, N, μ durch $\lambda/\vartheta, \mu/\vartheta, \nu/\vartheta, 1 + 4\pi\vartheta$ ersetzen und weiter beachten, dass das θ der von Helmholtz'schen Formeln gleich $d\vartheta/d \log \sigma = d\mu/4\pi d \log \sigma$ ist.²⁾

Die dritte Bemerkung betrifft die Frage, inwieweit die Resultanten der aus unsern Hypothesen abgeleiteten Drucke übereinstimmen mit den mechanischen Kräften und Kräftepaaren, welche wir an den electromagnetisch erregten Körpern thatsächlich beobachten. Wir beachten zunächst, dass sich unsere wirklichen Beobachtungen beschränken auf Systeme, welche dem statischen oder stationären Zustand unendlich nahe sind. Für solche Systeme aber ist das Princip von der Erhaltung der Energie allein schon ausreichend, um aus dem Verlust an electromagnetischer Energie bei jeder eintretenden Verschiebung eindeutig die Grösse der widerstrebenden mechanischen Kraftcomponente zu berechnen, und es darf als bereits erwiesen angesehen werden, dass die so

1) v. Helmholtz, Wied. Ann. 13. p. 400. 1881.

2) Die Vorzeichen bleiben entgegengesetzt, weil bei v. Helmholtz ein Zug, bei uns ein Druck als positiv gerechnet ist.

berechneten Kraftcomponenten mit den beobachteten übereinstimmen. Ein System der Kraftcomponenten, welches dem Princip von der Erhaltung der Kraft genügt, wird nun sicherlich angegeben durch die Resultanten der gefundenen Drucke, es muss also dies eine System eben dasjenige sein, welches auch unmittelbar aus jenem Princip berechnet wird und welches sich im Einklang mit der Erfahrung findet. Um auch a posteriori zu dem gleichen Ergebniss zu gelangen, beachten wir, dass unter den Verhältnissen der Wirklichkeit die electrodynamischen Drucke viel zu schwach sind, um merkliche Deformationen der Volumenelemente fester Körper hervorzurufen. Die äusserst schwachen Verzerrungen, welche sie hier zu Stande bringen, pflegen wir im Gebiet der Electricität als Erscheinungen der Electrostriction von denen der eigentlichen Electrodynamik zu sondern. Sehen wir also von dieser besonderen Klasse von Erscheinungen hier ab, so ist es für den Erfolg gleichgültig, ob wir in festen Körpern die von uns berechneten Drucke annehmen, oder gar keine Drucke, oder beliebige andere von gleicher Grössenordnung. Wir dürfen uns daher allgemein mit den einfacheren Formen (6_b) begnügen, in welchen nunmehr für krystallinische Körper unter μ eine beliebige Constante von der Grössenordnung der μ_{11} , μ_{12} , etc. zu verstehen ist. Aber wir dürfen die Formen (6_b) sogar weiter vereinfachen, indem wir die mit $d\mu/d\log\sigma$ behafteten Glieder unberücksichtigt lassen. Denn diese Glieder, welche einen gleichförmigen Druck darstellen, vermögen in tropfbaren Flüssigkeiten bei der geringen Compressibilität derselben keine endlichen Verschiebungen, sondern nur Erscheinungen der Electrostriction bez. Magnetostriction hervorzurufen, und in gasförmigen Körpern fallen diese Glieder fort, weil die Constante μ und entsprechend die Dielectricitätsconstante sich hier nicht merklich mit der Dichtigkeit σ ändert. Diejenigen ponderomotorischen Kräfte, welche endliche Verschiebungen der Körper gegen einander hervorrufen, müssen demnach schon dargestellt sein durch die Resultanten des als überall gültig angenommenen Drucksystems:

$$(6_c) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_z = \frac{\mu}{8\pi} (-L^2 + M^2 + N^2), \\ Y_y = \frac{\mu}{8\pi} (L^2 - M^2 + N^2), \\ Z_z = \frac{\mu}{8\pi} (L^2 + M^2 - N^2). \end{array} \right.$$

$$X_y = -\frac{\mu}{4\pi} L M, \quad X_z = -\frac{\mu}{4\pi} N L, \quad Y_z = -\frac{\mu}{4\pi} M N.$$

Dies vereinfachte System der magnetischen Drucke ist nun aber das Maxwell'sche.¹⁾ Maxwell hat schon gezeigt, dass dasselbe zusammen mit dem entsprechenden electricen System die beobachteten ponderomotorischen Kräfte zwischen Magneten, stationären Strömen und electricisirten Körpern enthält, und wir dürfen uns auf seine einfache Darlegung berufen.

Es scheint übrigens nicht bemerkt worden zu sein, dass dies System von Drucken das Innere eines homogenen Körpers, insbesondere des Aethers, im allgemeinen nur dann in Ruhe lässt, wenn die wirkenden Kräfte ein Potential besitzen, also die herrschenden Zustände statische oder stationäre sind. In dem Falle beliebiger zulässiger elektromagnetischer Erregung müssen die gefundenen Drucke das Innere des von uns als beweglich ausdrücklich vorausgesetzten Aethers in Bewegung setzen mit Geschwindigkeiten, welche wir berechnen könnten, wenn wir für die Masse des Aethers einen Anhalt hätten. Dies Resultat scheint wenig innere Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Um seiner willen die Theorie zurückzuweisen, liegt indessen vom Standpunkt der gegenwärtigen Arbeit aus kein Grund vor, denn weder steht das Resultat im Widerspruch mit unseren Voraussetzungen, noch mit der uns zugänglichen Erfahrung. Die geringe Masse der Luft, welche in den bestevacuirten Räumen zurückbleibt, reicht nämlich schon vollständig aus, um alle im Inneren dieser Räume mit vorhandenen Mitteln zu erregenden Strömungen auf einer unmerklichen Grösse zu halten.

1) Maxwell, Treat. on electr. and magnet. 1873. 2. p. 256. Die Vorzeichen sind dort umgekehrt, weil bei Maxwell ein Zug, bei uns ein Druck als positiv gerechnet ist.

Zum Schluss wünsche ich nochmals hervorzuheben, dass ich der hier vorgetragenen Theorie einen Werth nur vom Standpunkt der systematischen Ordnung aus beilege. Die Theorie zeigt, wie wir die elektromagnetischen Erscheinungen in bewegten Körpern vollständig behandeln können unter gewissen Beschränkungen, welche wir übrigens willkürlich uns selbst auferlegten. Dass diese Beschränkungen dem Falle der Natur entsprechen, ist wenig wahrscheinlich. Die richtige Theorie dürfte vielmehr eine solche sein, welche in jedem Punkte die Zustände des Aethers von denen der eingebetteten Materie unterscheidet. Die Aufstellung einer dieser Anschauung entsprechenden Theorie aber schien mir zur Zeit mehr und willkürlichere Hypothesen zu erfordern, als die der hier vorgetragenen Theorie.

Bonn, September 1890.

II. *Ueber electrische Schwingungen in geraden Leitern; von J. Stefan.*

(Aus den Sitzungsber. der kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Cl. Bd. 99, Abth. IIa. vom 24. April 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die Vertheilung eines constanten electrischen Stromes in einem Leiter oder die Verzweigung eines solchen in mehreren Leitern geschieht in der Weise, dass bei gleicher Grösse des gesammten Stromes die durch das Gesetz von Joule bestimmte Wärmeentwicklung ein Minimum wird. Dieser Satz ist von Kirchhoff für Leiter von beliebiger Gestalt bewiesen worden. Demselben entspricht es zum Beispiel, dass ein constanter Strom über den ganzen Querschnitt eines Leitungsdrahtes, den er durchfliesst, in gleichförmiger Dichtigkeit sich vertheilt.

Dieser Satz gilt jedoch nur, wenn die einzelnen Theile der Leitung keine eigenthümlichen electromotorischen Kräfte enthalten, er gilt deshalb nicht für veränderliche Ströme, welche von inducirenden Kräften in den Leitern begleitet sind. Bei Strömen von rapider Veränderlichkeit, im besonderen bei periodischen Strömen von hoher Schwingungszahl, tritt der Einfluss, welchen die Widerstände auf die Stromvertheilung nehmen, hinter jenen der Inductionswirkungen zurück, und zwar bei periodischen Strömen um so mehr, je höher die Schwingungszahl wird. Bei der Lösung mancher Fragen, welche sich auf das Verhalten solcher Ströme beziehen, kann man von dem Widerstande der Leiter ganz absehen und die Gleichungen anwenden, welche für Ströme in Leitern ohne Widerstand gelten. Auf diese Gleichungen und ihre Anwendung ist zuerst von G. Lippmann¹⁾ hingewiesen worden.

Aus diesen Gleichungen ergibt sich folgender Satz: Die Vertheilung oder Verzweigung eines veränderlichen Stromes geschieht in der Weise, dass für jede Zeit bei gleicher

1) G. Lippmann, Compt. rend. 109. p. 251. 1889.

Grösse des gesammten Stromes die electrodynamische Energie desselben ein Minimum ist.

Bezeichnet man die Stromstärken in zwei Zweigen, welche unter dem Einflusse derselben electromotorischen Kraft E stehen, mit i_1 und i_2 , die Widerstände der Zweige mit w_1 und w_2 , ihre Coëfficienten der Selbstinduction mit L_1 und L_2 und endlich den Coëfficienten ihrer gegenseitigen Induction mit M , so gelten die Gleichungen:

$$E = w_1 i_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} = w_2 i_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt}.$$

Lässt man die mit den Widerständen multiplicirten Glieder weg, so bleibt die Gleichung:

$$L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} = L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt}.$$

Enthalten die Ausdrücke für i_1 und i_2 kein von der Zeit unabhängiges Glied, so kann man diese Gleichung, da die Inductionscoëfficienten als constante Grössen vorausgesetzt sind, durch:

$$L_1 i_1 + M i_2 = L_2 i_2 + M i_1$$

ersetzen und diese drückt die Bedingung aus, unter welcher das Trinom:

$$T = \frac{1}{2} (L_1 i_1^2 + 2 M i_1 i_2 + L_2 i_2^2)$$

für einen vorgeschriebenen Werth von $i_1 + i_2$ ein Minimum wird. Das Trinom T kann als die electrodynamische Energie der zwei Ströme i_1 und i_2 bezeichnet werden. Es ist also der oben aufgestellte Satz zunächst für eine aus zwei Theilen bestehende Verzweigung gewonnen. In derselben Weise lässt sich aber die Rechnung für beliebig viele Zweige führen, also auch für die unendlich vielen unendlich dünnen Fäden, in welche man sich einen Leitungsdraht zerlegt denken kann.

Die electrodynamische Energie eines Stromes oder eines Stromsystems lässt sich auch als eine magnetische Energie darstellen, welche in der Magnetisirung der Leiter und des dieselben umgebenden Mediums ihren Grund hat. Man kann also auch sagen: Die Vertheilung der Ströme erfolgt in der Art, dass bei gleicher Grösse des gesammten Stromes seine magnetische Energie ein Minimum wird. Diese Formuli-

rung des Principes bietet den Vorthail, dass sie die Lösung mehrerer Aufgaben ohne jede Rechnung gestattet.

In einem geraden Leiter von kreisförmigem Querschnitt, welcher keinen seitlichen Einwirkungen ausgesetzt ist, können sich electriche Ströme nur symmetrisch um die Axe vertheilen. Wie nun auch die Stromdichte von der Axe gegen die Oberfläche hin variiren mag, der Leiter wirkt nach aussen magnetisch so, als ob der ganze Strom in der Axe concentrirt wäre. Das Minimum der magnetischen Energie ist also dadurch bestimmt, dass dieselbe in dem vom Leiter erfüllten Raume den kleinsten Werth erhält. Dieser kleinste Werth, und zwar der Werth Null, wird dann erreicht, wenn der ganze Strom in einer unendlich dünnen Schicht an der Oberfläche des cylindrischen Leiters condensirt ist, denn eine solche Stromröhre übt in dem von ihr umschlossenen Raume keine magnetische Kraft aus.

Ist der Querschnitt des Leiters nicht kreisförmig, so gibt es gleichfalls eine Vertheilung des Stromes in der Oberfläche, welche seine magnetische Wirkung in jedem inneren Punkte der Null gleich macht und dem Principe des Minimums der magnetischen Arbeit entspricht. Diese Vertheilung ist conform derjenigen, welche eine electriche Ladung annimmt, wenn sie sich auf dem Leiter im Zustande des Gleichgewichtes befindet. So wie die Resultante der electriche Kräfte einer solchen Ladung in jedem Punkte des Leiters Null ist, ist dies auch für die Resultante der magnetischen Kräfte der verschiedenen in der Oberfläche liegenden Stromfäden der Fall, wenn die Stromdichtigkeit längs der Umfangslinie in derselben Weise variirt, wie die Dichtigkeit der statischen electriche Ladung. Ist z. B. der Querschnitt des Leiters von einer Ellipse begrenzt, so werden die Stromdichten in den verschiedenen Punkten dieser Ellipse sich verhalten wie die Perpendikel, welche auf die zu diesen Punkten gehörigen Tangenten aus dem Mittelpunkte gefällt werden.

In seinen zuletzt veröffentlichten Versuchen hat Hertz¹⁾ sehr auffallende Belege dafür geliefert, dass electriche

1) Hertz, Wied. Ann. 37. p. 395. 1889.

Schwingungen von sehr hoher Schwingungszahl nur längs der Oberfläche der Leiter sich bewegen. Aus seinen Beobachtungen über solche Bewegungen in einem streifenförmigen Leiter geht auch hervor, dass die Stromdichtigkeit in den Rändern des Streifens eine sehr viel grössere ist, als in der Mitte der breiten Seitenflächen desselben.

Die Gleichungen, aus welchen das Princip der Stromvertheilung abgeleitet wurde, enthalten die Voraussetzung, dass die Stromstärke in jedem Faden des Leiters zu jeder Zeit nach seiner ganzen Länge denselben Werth besitze. Diese Voraussetzung ist wenigstens sehr nahe erfüllt bei der Entladung von Condensatoren durch kurze Leitungsdrähte und auch bei den Schwingungen in den Oscillatoren von Hertz, sie ist es aber nicht in dem Falle der Fortpflanzung von electrischen Wellen in langen Drähten. Man kann jedoch das Princip der Stromvertheilung auch auf solche Fälle anwenden, und zwar mit desto grösserer Annäherung, je länger die Wellen im Vergleiche zu den Querdimensionen des Leiters sind. Die Wirkung der Selbstinduction in einem Stücke des Leiters rührt zum grössten Theile ihres Betrags von der Variation des Stromes in diesem Stücke selbst ab und innerhalb eines solchen Stückes kann immerhin die Stromintensität als nach der ganzen Länge desselben gleich angenommen werden.

Die angegebene Vertheilung der Ströme in der Oberfläche eines Leiters hat zur Folge, dass die Selbstinduction in dem Leiter unabhängig wird von der magnetischen Beschaffenheit seiner Substanz. Die Schwingungsdauer der Oscillationen einer Entladung wird daher dieselbe sein, mag der Condensator durch einen Eisendraht oder durch einen gleichgestalteten Kupferdraht entladen werden. Ebenso kann man schliessen, dass sich electrische Wellen von hoher Schwingungszahl in einem Eisendrahte mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzen, wie in einem Kupferdrahte. Nach den Versuchen von Hertz ist dies thatsächlich der Fall. Nach Hertz wäre diese Thatsache nur so zu deuten, dass der Magnetismus des Eisens so schnellen Schwingungen nicht zu folgen vermag. Nach dem hier Vorgetragenen liegt die Sache viel einfacher, das Innere des Eisendrahtes

bleibt von jeder magnetischen Einwirkung dieser Schwingungen frei.

Ist i_2 die Intensität eines Stromes, welcher in einem Leiter von einem anderen Strome i_1 inducirt wird, so besteht die Gleichung:

$$0 = w_2 i_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt}.$$

Mit Vernachlässigung von $w_2 i_2$ und unter der Voraussetzung, dass die Ausdrücke für i_1 und i_2 keine von der Zeit unabhängigen Glieder enthalten, verwandelt sich diese Gleichung in:

$$0 = L_2 i_2 + M i_1$$

und diese drückt die Bedingung aus, unter welcher die electrodynamische Energie T der beiden Ströme für einen gegebenen Werth von i_1 ein Minimum wird.

Wird ein veränderlicher Strom durch einen Draht geschickt, welcher von einer concentrischen Metallröhre isolirt umgeben ist, so wird in dieser Röhre ein Strom inducirt. Die Richtung und Grösse, sowie die Vertheilung dieses Stromes lässt sich aus diesem Princip unmittelbar ableiten. Das Minimum der electrodynamischen oder magnetischen Energie der beiden Ströme wird bei folgender Anordnung derselben erreicht. Der centrale Strom ist in einer unendlich dünnen Schicht an der Oberfläche seines Leiters condensirt. Der inducirte Strom fliesst in einer unendlich dünnen Schicht an der inneren Fläche der Röhre und hat in jedem Zeitpunkte dieselbe Intensität, wie der Strom im Mitteldrahte, aber die entgegengesetzte Richtung. Bei dieser Anordnung sind nur in dem Raume zwischen der Oberfläche des Drahtes und der inneren Wandfläche der Röhre magnetische Kräfte thätig. Das Innere des Drahtes, sowie der von der Substanz der Röhre erfüllte, aber ausserdem noch der ganze äussere Raum sind von magnetischen Kräften frei.

Die den Draht umschliessende Röhre hebt auch seine inducirende Wirkung im ganzen äusseren Raume auf, sie bildet einen vollkommenen Schirm für die inducirenden, wie für die magnetischen Kräfte des von ihr umhüllten Drahtes. Die Schirmwirkung der Röhre besteht nach dieser Darstellung also darin, dass die Wirkungen des centralen Stromes

durch jene des inducirten Stromes in der Röhre aufgehoben werden.

Dieser Fall steht in vollständiger Analogie mit dem electrostatischen Probleme der Vertheilung der Electricität auf zwei concentrischen Cylindern, von welchen der innere isolirt, der äussere zur Erde abgeleitet ist. In derselben Weise ist die Aufgabe auch dann, wenn der Draht und die Röhre nicht concentrisch sind, und auch andere als kreisförmige Querschnitte haben, durch die analoge Aufgabe der Electrostatik gelöst. Die Schirmwirkung der Röhre bleibt auch unter diesen veränderten Bedingungen eine vollkommene.

Der inducirte Strom der Röhre wirkt auch auf den primären Strom im Mitteldrahte ein. Diese Einwirkung besteht darin, dass durch die Einschränkung des magnetischen Feldes auf den Raum zwischen der Oberfläche des Drahtes und der inneren Fläche der Röhre die Selbstinduction des primären Stromes bedeutend vermindert wird. Der Coëfficient der Selbstinduction eines geraden cylindrischen Drahtes von der Länge l und dem Radius a ist durch $2l \log(2l/ac)$ bestimmt. Dabei ist vorausgesetzt, dass a klein gegen l ist und der Strom in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche des Drahtes condensirt ist. Für einen geradlinig gespannten Draht ist $c =$ der Basis der natürlichen Logarithmen $= e$, wenn man zur Berechnung die Formel von F. Neumann verwendet. Nach der Formel von W. Weber ist $c = e^2$, nach der electromagnetischen Theorie der Induction ist $c = e^{2/3}$. Für einen kreisförmig gebogenen Draht, dessen Enden einander sehr nahe liegen, ist nach allen drei Theorien $c = \pi e^2/2$. Wird der Draht mit einer Röhre vom Radius b concentrisch umhüllt und ist auch b sehr klein gegen l , so ist der Coëfficient der Selbstinduction auf $2l \log(b/a)$ reducirt

Wird einem stromführenden Leiter ein zweiter parallel gestellt, so vertheilen sich der primäre Strom in der Oberfläche des ersten und der inducirte in jener des zweiten ebenso, wie sich eine gegebene electrische Ladung und die inducirte Ladung auf dem zweiten Leiter vertheilen, wenn letzterer zur Erde abgeleitet ist. Hat der erste Leiter einen kreisförmigen Querschnitt, so ist doch der Strom über seine

Oberfläche nicht gleichförmig vertheilt, sondern hat an der dem benachbarten Leiter zugewendeten Seite eine grössere Dichte als an der abgewendeten. Auch ein solcher Leiter, welcher den primären nicht rings umschliesst, übt eine theilweise Schirmwirkung aus, und zwar um so mehr, je ausgedehnter er ist.

Die Condensation einer veränderlichen electrischen Bewegung auf eine unendlich dünne Schicht in der Oberfläche des Leiters bildet ebenso wie die gleichförmige Vertheilung der Bewegung über den ganzen Querschnitt einen idealen Grenzfall. Je nach dem Grade der Variabilität der Bewegung und der Grösse des specifischen Widerstandes des Leiters nähert sich der wirkliche Vorgang mehr dem einen oder dem anderen dieser beiden Fälle. Die Vertheilung eines veränderlichen Stromes in einem geraden Leiter von kreisförmigem Querschnitt ist schon von Maxwell berechnet und diese Rechnung von Lord Rayleigh insbesondere mit Rücksicht auf periodische Ströme ergänzt worden. Ich habe mich mit derselben Aufgabe in der Abhandlung: „Ueber veränderliche electrische Ströme in dicken Leitungsdrähten“¹⁾ beschäftigt. Meine Darstellung des Problems unterscheidet sich von den früheren dadurch, dass sie nicht von der Maxwell'schen Theorie des electromagnetischen Feldes ausgeht, sondern von den Formeln, welche F. Neumann und W. Weber für das electrodynamische Potential zweier Stromelemente aufgestellt haben. Aus diesen ergibt sich unmittelbar die Bestimmungsgleichung für die Dichtigkeit des Stromes in jedem der unendlich dünnen Fäden, in welche man sich den Leiter zerlegt denken kann. Für einen Draht von kreisförmigem Querschnitt ist unter der Voraussetzung, dass die Strömung symmetrisch um die Axe vertheilt ist, die Stromdichtigkeit u in der Distanz r von der Axe zur Zeit t bestimmt durch die Gleichung:

$$(a) \quad \frac{du}{dt} = \frac{\sigma}{4\pi\mu} \left(\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} \right),$$

worin σ den specifischen Widerstand des Leiters, μ seine magnetische Leitungsfähigkeit bedeutet. Die Gleichung gilt

1) J. Stefan, Wien. Ber. 95. 2. Abth. p. 917. 1887.

unter der Voraussetzung, dass die electromotorische Kraft p innerhalb des Leiters der Gleichung:

$$(b) \quad \frac{d^2 p}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dp}{dr} = 0$$

genügt, darin ist der Fall eingeschlossen, dass p für alle Fäden des Leiters denselben Werth hat, also von r unabhängig ist.

Zu der für u gegebenen Differentialgleichung kommt noch eine Bedingung für die Oberfläche des Leiters hinzu. Die ganze um die Axe concentrisch vertheilte Strömung wirkt auf eine Faser in der Oberfläche so inducirend, als wäre sie in der Axe concentrirt. Bezeichnet man mit J die gesammte Intensität des Stromes im Leiter zur Zeit t und sind p_1 und u_1 die Werthe von p und u für die Oberfläche, also für $r = a$, so ist:

$$(c) \quad p_1 = l \sigma u_1 + 2l \log \frac{2l}{ac} \frac{dJ}{dt}.$$

Ist der Leiter eine Röhre, a_0 der innere Radius derselben, so kommt für $r = a_0$ noch die Bedingung hinzu:

$$(d) \quad \frac{dp}{dr} = l \sigma \frac{du}{dr}.$$

Man kann der Gleichung (c) noch eine andere Gestalt geben. Die Gleichung (a) kann man in der Form:

$$r \frac{du}{dt} = \frac{\sigma}{4\pi\mu} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} \right)$$

schreiben. Multiplicirt man auf beiden Seiten mit $2\pi dr$ und integrirt über den ganzen Querschnitt, so erhält man:

$$(e) \quad \frac{dJ}{dt} = \frac{\sigma}{2\mu} \left(r \frac{du}{dr} \right),$$

worin auf der zweiten Seite für die eingeklammerte Grösse die Differenz der Werthe, die sie für $r = a$ und $r = a_0$ annimmt, zu setzen ist. Setzt man diesen Werth von dJ/dt in die Gleichung (c) ein, so enthalten die Bedingungsgleichungen nur mehr die Werthe von u und seiner ersten Differentialquotienten nach r .

Füllt der Leiter den Kreis vom Radius a voll aus, so entfällt in (e) der untere Grenzwert und es bleibt die Gleichung:

$$(f) \quad \frac{dJ}{dt} = \frac{\sigma}{2\mu} \frac{du}{dr} \quad \text{für } r = a \text{ übrig.}$$

Die Gleichungen zur Bestimmung von u haben dieselbe Form, wie jene zur Bestimmung der Temperatur in einem Drahte, welchem Wärme nur durch die Oberfläche zugeführt oder entzogen werden kann. Diese Analogie zwischen den Gleichungen bedingt auch eine solche zwischen den thermischen und electrischen Vorgängen.

Wird ein galvanisches Element geschlossen, so verbreitet sich der Strom im Schliessungsdrahte in derselben Art wie die Wärme, wenn der Draht plötzlich aus einem Raume von tieferer in einen solchen von höherer Temperatur versetzt wird. Der Strom beginnt in der Oberfläche des Leiters zu fliessen und erreicht hier zuerst seine definitive Dichtigkeit, später erst in den tieferen Schichten, zuletzt im centralen Faden. Der Ausgleich der Stromdichte vollzieht sich um so rascher, je grösser der specifische Widerstand des Leiters ist, er geht in magnetisirbaren Drähten sehr viel langsamer vor sich als in unmagnetischen. Wird z. B. zur Schliessung des Elementes ein Eisendraht von 1 m Länge und 1 cm Durchmesser gewählt, so weicht nach 0,01 Secunde die Stromdichte in der Oberfläche von ihrem definitiven Werthe nur um 3 Proc. ab, in der Mitte des Drahtes aber hat sie zu dieser Zeit nur die Hälfte des definitiven Werthes. Bei dieser Rechnung wurde der specifische Widerstand des Eisens = 9900, seine magnetische Leitungsfähigkeit = 150 angenommen. Die Verschiedenheit der Stromentwicklung in den äusseren und inneren Theilen des Drahtes ist so gross, dass ihr experimenteller Nachweis nicht sehr schwierig wäre. In unmagnetischen Drähten ist dieselbe bei gleichem Durchmesser sehr viel kleiner.

Wird ein Draht in einen Raum gebracht, dessen Temperatur periodisch wechselt, so stellt sich ein Beharrungszustand der Temperaturvertheilung im Drahte ein, derart, dass die Temperatur desselben in allen Schichten die periodischen Schwankungen der äusseren Temperatur mitmacht. Die Amplituden der Schwankungen nehmen jedoch gegen die Axe hin ab, und zwar um so rascher, je kürzer die Periode dieser Schwankungen ist. Zugleich haben diese in verschiedenen Schichten verschiedene Phasen, sodass die Maxima zum Beispiel in einer Schicht um so später auftreten, je

weiter diese Schicht von der Oberfläche entfernt ist. Dieselben Eigenschaften zeigt auch der Gang der Temperatur in verschiedenen Tiefen des Erdbodens im Vergleiche zu den täglichen und jährlichen Schwankungen der Temperatur an der Oberfläche der Erde.

In derselben Weise stellt sich der periodische Beharrungszustand der electrischen Bewegung in einem Leitungsdrahte her, wenn in diesem eine periodische electromotorische Kraft thätig ist. Für einen Eisendraht von 4 mm Dicke gibt die Rechnung für den Fall, dass der Strom in demselben 250 ganze Schwingungen in der Secunde macht, die Amplitude der Schwingungen in der Oberfläche 2,52 mal so gross, als in der Axe. Für 500 Schwingungen steigt diese Zahl auf 5,86, für 1000 auf 20,59. Die Stromschwingung in der Axe hat gegen jene in der Oberfläche in diesen drei Fällen die Phasendifferenzen $116^{\circ} 2'$, $174^{\circ} 50'$ und $215^{\circ} 38'$. Dieselben Verhältnisse gelten für einen Kupferdraht von fünfmal grösserer Dicke, oder bei gleicher Dicke für 25 mal höhere Schwingungszahlen.

Je höher die Schwingungszahl wird, desto grösser wird die Verdichtung der electrischen Bewegung an der Oberfläche. Für eine Schwingungszahl von 50 Millionen findet man, dass in einem Eisendraht die Amplitude der Schwingungen in 0,0085 mm Tiefe 100 mal kleiner ist als in der Oberfläche. In der Tiefe von 0,0058 mm beträgt die Verzögerung in der Phase gegen die Oberfläche eine halbe Schwingungsdauer. In dieser Tiefe hat der Strom in jedem Augenblicke die entgegengesetzte Richtung und eine 23 mal kleinere Amplitude als in der Oberfläche. In einem Kupferdraht sind die Tiefen mit den angeführten Eigenschaften fünfmal, für einen Neusilberdraht 18 mal grösser als die für den Eisendraht angegebenen.

Diese Art der Stromvertheilung hat zur Folge, dass ein Draht für solche Schwingungen einen ganz anderen Widerstand und eine andere Selbstinduction äussert, als für gewöhnliche Ströme. Die Formeln, welche zur Berechnung dieser Grössen für kleinere Werthe der Schwingungszahlen benutzt werden können, habe ich in der angeführten Abhandlung entwickelt. Für sehr grosse Werthe der Schwingungs-

zahl sind diese Formeln wegen ihrer geringen Convergenz nicht geeignet. Es kann aber für diesen Fall die Bestimmungsgleichung für die Stromdichtigkeit u in der Form:

$$(g) \quad \frac{du}{dt} = \frac{\sigma}{4\pi\mu} \left(\frac{d^3u}{dz^3} - \frac{1}{a} \frac{du}{dz} \right)$$

verwendet werden, wenn a den Radius des Drahtes und z die Tiefe einer Schicht unter der Oberfläche bedeutet. Anstatt a sollte in der Gleichung $a - z$ geschrieben werden. Da aber u schon für kleine Werthe von z sehr klein wird, so ist die angenommene Vereinfachung der Gleichung zulässig, sobald a selbst nicht sehr klein ist.

Ein Integral dieser Gleichung ist:

$$u = e^{-gz} \sin(\gamma t - hz).$$

Dasselbe gibt für $z = 0$ die Stromdichtigkeit $u_1 = \sin \gamma t$ und stellt für grosse Werthe von γ die Abnahme von u mit wachsendem z mit hinreichender Genauigkeit dar. Die Constanten g und h sind durch die Gleichungen:

$$g^2 - h^2 + \frac{g}{a} = 0, \quad 2gh + \frac{h}{a} = \frac{4\pi\mu\gamma}{\sigma}$$

bestimmt.

Man kann nun die Gleichung (f), welche für die Coordinate z die Form:

$$\frac{dJ}{dt} = - \frac{a\sigma}{2\mu} \frac{du}{dz}$$

für $z = 0$ annimmt, benutzen, um einen Ausdruck für die Intensität des Gesamtstromes herzustellen. Es ist:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{a\sigma}{2\mu} (g \sin \gamma t + h \cos \gamma t)$$

also:
$$J = \frac{a\sigma}{2\mu\gamma} (h \sin \gamma t - g \cos \gamma t).$$

Aus diesen zwei Gleichungen folgt:

$$\gamma h J + g \frac{dJ}{dt} = \frac{a\sigma}{2\mu} (g^2 + h^2) \sin \gamma t = \frac{a\sigma}{2\mu} (g^2 + h^2) \cdot u_1.$$

Nimmt man daraus den Werth von u_1 und setzt denselben in die Bedingungsgleichung (c), so folgt:

$$p_1 = \frac{2l\mu\gamma h}{a(g^2 + h^2)} J + \left[2l \log \frac{ac}{2l} + \frac{2l\mu g}{a(g^2 + h^2)} \right] \frac{dJ}{dt}.$$

Für den Fall, dass p im ganzen Querschnitt des Drahtes denselben Werth hat, gibt diese Gleichung die Beziehung

zwischen der electromotorischen Kraft p und der Intensität des Gesamtstromes J . Man kann also den Factor von J in dieser Gleichung als den Widerstand, den Factor von dJ/dt als den Coëfficienten der Selbstinduction des Drahtes bezeichnen.

Bezeichnet man diesen Widerstand mit w' , den gewöhnlichen mit w , so ist annähernd:

$$w' = w \left(\pi a \sqrt{\frac{n\mu}{\sigma}} + \frac{1}{4} \right).$$

Darin bedeutet n die Schwingungszahl des periodischen Stromes, welche mit γ durch die Gleichung $\gamma = 2n\pi$ verbunden ist. Für sehr grosse Werthe von γ reducirt sich diese auf die schon von Lord Rayleigh angegebene Formel:

$$w' = w \cdot \pi a \sqrt{\frac{n\mu}{\sigma}}.$$

Für eine Schwingungszahl $n = 50 \cdot 10^6$ und $a = 0,2$ wird für einen Kupferdraht, wenn $\sigma = 1650$ angenommen wird, $w' = 109w$. Für einen Eisendraht ist das Verhältniss von w' zu w noch viel grösser. Die mit einer periodischen Entladung verbundene Wärmeentwicklung ist für jedes Zeitelement dt durch $w'J^2dt$ bestimmt. Zur Beurtheilung ihrer Wirkung auf den Leitungsdraht und seine Umgebung ist es wichtig, zu beachten, dass die ganze Wärmeentwicklung auf eine sehr dünne Schicht an der Oberfläche des Drahtes beschränkt ist.

Der Coëfficient der Selbstinduction kann durch:

$$L' = 2l \left(\log \frac{2l}{ac} + \frac{1}{4\pi a} \sqrt{\frac{\mu\sigma}{n}} \right)$$

dargestellt werden. Mit wachsendem n wird L' immer kleiner und nähert sich dem Werthe als Grenze, welchen dieser Coëfficient annimmt, wenn der Strom in der Oberfläche condensirt ist. Dieser Werth ist auch nur wenig von jenem verschieden, welcher unter der Voraussetzung, dass der Strom den ganzen Querschnitt gleichförmig erfüllt, gefunden wird. Dieser letztere Werth ist nämlich:

$$L_0 = 2l \left(\log \frac{2l}{ac} - \frac{1}{4} \right).$$

Diese Eigenschaft des Inductionscoëfficienten hat zur Folge, dass die Theorie der oscillatorischen Entladungen, obwohl diese ganz anders geschehen, als bei der Berechnung derselben vorausgesetzt wurde, für die Schwingungsdauer doch Resultate liefert, die mit den Beobachtungen stimmen, so lange der Widerstand ohne merklichen Einfluss auf die Oscillationsdauer bleibt.

Insofern man das Innere eines Leiters einer rasch oscillirenden Bewegung als stromlos betrachten darf, kann man auch sagen, dass sich im Inneren die äussere electromotorische Kraft und jene der Selbstinduction des Leiters das Gleichgewicht halten. Dieses Gleichgewicht bleibt bestehen, wenn ein etwa durch zwei concentrische Flächen begrenztes Stück des Leiters ausgeschnitten wird, sobald die in diesem Stück vorhandene Strommenge verschwindend klein ist. Der centrale Theil des Leiters wird stromlos bleiben oder der äussere Mantel bildet für ihn einen Schirm gegen die äussere electromotorische Kraft.

Ein röhrenförmiger Leiter übt in allen im Inneren der Höhlung gedachten Fäden eine gleich grosse Induction aus, wie in einem Faden der inneren Oberfläche. Ihre Wirkung zusammen mit jener der äusseren electromotorischen Kraft ist durch $l\sigma u_0$ bestimmt, wenn u_0 die Stromdichtigkeit in der inneren Oberfläche bedeutet. $l\sigma u_0$ gibt daher auch die auf einen in der Höhlung gelegenen Faden wirkende, totale electromotorische Kraft und diese wird sehr klein, sobald u_0 sehr klein ist. Da die Amplitude der Stromdichtigkeit von der Oberfläche einwärts annähernd nach dem Gesetz e^{-gz} abnimmt und für grosse Werthe der Schwingungszahl auch g einen grossen Werth erhält, so wird, wie schon oben angegeben worden ist, schon für kleine Werthe von z ein sehr kleiner Werth für u_0 resultiren. Es genügt eine sehr geringe Dicke der Röhrenwand zu einer nahezu vollständigen Schirmwirkung.

Wird ein stromführender Leiter von einer concentrischen Röhre umgeben, so nimmt die Dichtigkeit des in der Röhre inducirten Stromes von der inneren gegen die äussere Wand derselben ab. Auf einen Faden in der äusseren Oberfläche wirken der gegebene und der inducirte Strom so, als ob

beide in der Mittellinie concentrirt wären. Bezeichnet man die Intensität des gegebenen Stromes mit J' , jene des inducirten mit J , die Stromdichtigkeit in der äusseren Oberfläche mit u_1 , so hat man zur Bestimmung von u_1 die Gleichung:

$$-2l \log \frac{2l}{ac} \left(\frac{dJ}{dt} + \frac{dJ'}{dt} \right) = l \sigma u_1.$$

Auf einen Faden, welcher sich ausserhalb der Röhre in der Distanz b von der Mittellinie befindet, ist die inducierende Wirkung des Systems:

$$-2l \log \frac{2l}{bc} \left(\frac{dJ'}{dt} + \frac{dJ}{dt} \right).$$

Dieselbe ist auch in diesem Falle durch die Stromdichte u_1 in der Grenzfläche bestimmt. Diese ist das Maass für den Grad der Schirmwirkung, mit welcher die Röhre den äusseren Raum gegen die Induction des eingeschlossenen Stromes schützt.

Für so hohe Schwingungszahlen, wie sie bei den oscillatorischen Entladungen vorkommen, schliesst sich das Verhalten der metallischen Leiter sehr nahe an die Gesetze an, welche für Leiter ohne Widerstand gelten. Bei den electrolytischen Leitern, deren specifischer Widerstand sehr gross ist, verhält sich die Sache anders. Nach Kohlrausch ist das Leitungsvermögen der bestleitenden Schwefelsäure von 1,22 specifischem Gewichte $= 69 \cdot 10^{-6}$ bezogen auf das Leitungsvermögen des Quecksilbers als Einheit. Da der specifische Widerstand des Quecksilbers $= 94300$ ist, so ist jener der bezeichneten Schwefelsäure $= 1366 \cdot 10^6$. Rechnet man mit diesem Werthe die Stromvertheilung in einer mit dieser Flüssigkeit gefüllten Röhre von 1 cm Durchmesser für den Fall, dass der Strom $50 \cdot 10^6$ Schwingungen in der Secunde macht, so findet man die Stromdichtigkeit in der Oberfläche nur um 0,8 Proc. höher als in der Axe der Röhre. Die Strömung ist also in diesem Falle nahezu gleichförmig über den Querschnitt vertheilt, während in einem Kupferdrahte die Stromdichtigkeit von der Oberfläche nach einwärts so rasch abfällt, dass sie in 0,003 cm Tiefe über 20mal, in 0,004 cm Tiefe schon 100mal kleiner ist als in der Oberfläche.

Der Unterschied zwischen der Stromdichte in der Oberfläche und in der Axe wird grösser, wenn die Röhre einen grösseren Querschnitt erhält. Bei der angenommenen Schwingungszahl von 50 Millionen wird die Amplitude der Stromdichte in der Oberfläche sechsmal grösser als in der Axe bei einem Durchmesser von 5,7 cm. Diese Verhältnisszahl steigt auf 20, wenn der Durchmesser = 8 cm wird. Diese Zahlen geben zugleich eine Vorstellung von der Dicke, welche eine Flüssigkeitsschicht haben muss, wenn sie eine merkliche Schirmwirkung ausüben soll. Diese Dicke wächst mit dem specifischen Widerstande σ , sie nimmt mit der Schwingungszahl n ab, sie ist der Quadratwurzel aus dem Quotienten von σ und n proportional.

Zur Beobachtung der Erscheinungen der Schirmwirkung eignen sich sehr gut die electrischen Schwingungen in kurzen geraden Leitern. Ich will hier einige sehr leicht auszuführende Versuche mittheilen.

Der primäre Schwingungsapparat, den ich verwende, besteht aus zwei Messingröhren von je 50 cm Länge und 3,2 cm Durchmesser. Die Röhren sind mit einer Holzleiste durch Träger von Hartgummi verbunden, sodass ihre Axen in eine Linie fallen. Die Axen liegen in einer Höhe von 5 cm über der oberen Fläche der Leiste. Die einander zugewendeten Enden der Röhren sind durch Segmente von Messingkugeln geschlossen. Die Distanz dieser Enden kann variirt werden, indem die Röhren in ihren Trägern verschiebbar sind. Die entfernten Enden der Röhren sind offen. Man kann in dieselben andere Röhren einschieben und so den Apparat auch verlängern. Nahe an den zwei zugekehrten Enden werden um dieselben zwei Schleifen aus dünnem Draht gelegt und diese mit den Polen eines Inductionsapparates verbunden.

Der secundäre Leiter besteht ebenfalls aus zwei Messingröhren von derselben Länge, aber viel kleinerem Durchmesser = 5 mm. Diese beiden Röhren sind ebenso wie die weiten Röhren des primären Leiters auf einer Holzleiste montirt. Ihre benachbarten Enden sind durch Messingkugeln von 8 mm Durchmesser geschlossen; der Abstand derselben kann beliebig klein gemacht werden.

Stellt man die beiden Apparate parallel und lässt in dem primären Funken überschlagen, so treten auch in dem secundären kleine Funken auf. Die Schlagweite dieser Funken nimmt mit der Distanz der beiden Apparate ab, die Funken können aber noch gut beobachtet werden, wenn die Distanz der Apparate 1 m und auch mehr beträgt.

Schiebt man den secundären Leiter in eine aus zusammengerolltem Drahtgeflecht hergestellte Röhre von 100 cm Länge und 10 cm Durchmesser, so kann man die beiden Apparate so nahe aneinander stellen, als es eben angeht; in dem secundären Leiter tritt niemals ein Funke auf. Das Drahtgeflecht, dessen Maschen 4 mm² Flächeninhalt haben, schirmt den umhüllten Leiter vollständig gegen die inducierenden Wirkungen des primären Apparates.

Schiebt man über den secundären Leiter statt der einen Röhre von 100 cm Länge zwei solche Röhren von je 50 cm Länge, jedoch so, dass sie in der Mitte nicht zusammenstossen, so verhindern diese Röhren die Funkenerscheinung in dem eingehüllten Leiter nicht. Schiebt man die beiden Röhren ganz aneinander, sodass sie sich in vielen Punkten ihres Umfanges berühren, dann wirken sie ebenfalls als vollständiger Schirm. Ja, es genügt, die Enden der beiden Röhren soweit einander zu nähern, dass an mehreren Stellen Funken zwischen denselben auftreten. Sobald dies der Fall ist, hören die Funken im eingeschlossenen Leiter zu spielen auf. Dieser Versuch lehrt, dass der umhüllende Leiter nur dann einen Schirm für den eingeschlossenen bildet; wenn in beiden Schwingungen derselben Art inducirt werden können.

Der secundäre Leiter wird von der Drahröhre gleicher Länge gegen die inducierenden Wirkungen des primären Apparates auch dann geschirmt, wenn der letztere eine beträchtlich grössere Länge hat, als die beiden ersteren. Es treten aber in diesem Falle sofort Funken im secundären Leiter auf, wenn man ihn an den Enden ableitend berührt. Sind der primäre Apparat und die Drahröhre gleich lang, der secundäre Leiter aber länger, sodass er auf beiden Seiten aus der Röhre hinausragt, so schwächt die Röhre die Funken, sie hebt dieselben aber nicht auf. Der primäre Leiter

inducirt in dem secundären immer Schwingungen, mögen die beiden gleiche oder verschiedene Längen haben. Eine Röhre schirmt den eingeschlossenen secundären Leiter vollkommen gegen die Induction des primären, wenn sie ebenso lang oder länger ist als der eingeschlossene Leiter, nicht aber, wenn sie kürzer ist. Eine Röhre hebt auch in einem secundären Leiter, welcher spiralförmig gewunden ist, die Funken auf, wenn der primäre Apparat, die Axe der Spirale und die Röhre gleiche Längen haben.

Man kann bei solchen Versuchen auch Blechtafeln statt der Drahröhren verwenden. Stellt man den primären und secundären Apparat in einer Distanz von etwa 20 cm parallel, so hebt eine zwischen beide gestellte Tafel aus dünnem Zinkblech von 1 m Länge und 10 cm oder grösserer Höhe die Induction in dem secundären Leiter so weit auf, dass die früher lebhaften Funken verschwinden. Nimmt man statt der einen Tafel zwei von je 50 cm Länge, so bilden sie keinen Schirm, so lange sie sich nicht berühren oder wenigstens nicht so nahe aneinander gerückt sind, dass zwischen mehreren Punkten derselben sich Funken zeigen.

Die in einer solchen Tafel inducirten Schwingungen wirken nicht nur hinter, sondern auch vor der Tafel entgegengesetzt jenen des primären Apparates. Wird die Tafel knapp hinter dem secundären Leiter aufgestellt, so hebt sie ebenfalls die Funken in demselben auf. Dies thun auch die zwei Tafeln von halber Länge, wenn sie sich berühren, nicht aber, wenn sie getrennt sind. Es gilt auch für die Reflexion der electrischen Schwingungen der Satz, dass eine solche nur stattfindet, wenn in dem Reflector solche Schwingungen inducirt werden können oder die reflectirten Inductionswirkungen sind die Wirkungen der Schwingungen, welche in der Oberfläche des reflectirenden Leiters inducirt werden.

Statt der Blechtafeln kann man zu diesen Versuchen auch Tafeln aus Drahtnetz nehmen. Auch Systeme von parallel gespannten Drähten verhalten sich, wie Hertz gezeigt hat, wie flächenförmige Leiter. Solche Drähte üben aber nur dann eine Schirmwirkung aus, wenn der primäre Leiter in ihnen ebensolche Ströme, wie in dem zu schirmen-

den Leiter in genügender Intensität induciren kann. Sie bilden keinen Schirm, wenn sie senkrecht zu den beiden Leitern gestellt werden.

Der primäre Leiter wirkt auf den zweiten nicht blos dann inducirend, wenn die beiden parallel stehen, sondern auch in anderen Lagen, auch wenn sie gegen einander senkrecht gestellt werden, in diesem Falle nur dann nicht, wenn sie eine symmetrische Figur bilden. Stellt man die beiden Leiter parallel und dreht dann den secundären Leiter um seinen Endpunkt, so treten in ihm in allen Lagen Funken auf, wenn man die Drehung bis zu einem Winkel von 180° ausdehnt.

Dieses Verhalten des secundären Leiters entspricht nicht den bekannten Grundsätzen der Electrodynamik. Nach diesen muss die Richtung der Induction im secundären Leiter in der Endstellung die entgegengesetzte von jener in der anfänglichen Stellung sein. Die inducirte electromotorische Kraft muss also in einer zwischen den Stellungen 0° und 180° gelegenen Richtung des Leiters der Null gleich sein. Nimmt man zur Berechnung der Induction die Potentialformel von F. Neumann, so verschwindet die Induction, wenn die beiden Leiter einen rechten Winkel miteinander bilden. Die Formel von W. Weber gibt den Nullwerth der Induction für einen kleineren Winkel. Dieser Winkel rückt näher gegen 90° , wenn man die Induction entsprechend der electromagnetischen Theorie nach dem arithmetischen Mittel der beiden Formeln rechnet. Diese Rechnung entspricht der Annahme, dass die Induction keine unmittelbare Wirkung zwischen den Leiterelementen ist, sondern durch die Magnetisirung des Mediums vermittelt wird, welches die Leiter erfüllt und umgibt.

Aus den Funken im secundären Leiter kann man jedoch keinen sicheren Schluss über electrodynamische Verhältnisse ziehen, da dieselben nicht nur durch die electrodynamische Induction, sondern auch durch die electrostatische der auf dem primären Leiter vorhandenen periodisch wechselnden Ladung verursacht werden. Man kann diese beiden Wirkungen in einigen Fällen von einander trennen. Stellt man die beiden Leiter gegeneinander senkrecht und schiebt zwi-

schen die benachbarten Enden derselben eine Metallplatte, so hat diese auf die Funkenbildung keinen Einfluss, wenn sie isolirt ist, wohl aber, wenn sie mit der Erde leitend verbunden wird. Die Funken verschwinden dann gewöhnlich, sie treten aber wieder auf, wenn man die Schlagweite im secundären Leiter kleiner macht. Ob in diesem Falle durch die eingeschobene abgeleitete Platte die electrostatische Wirkung ganz aufgehoben wird, die übrigbleibenden kleinen Funken also electrodynamischer Natur sind, ist schwer zu entscheiden. Es ist noch eine genauere Untersuchung der ganzen Frage nothwendig.

In derselben Weise wie in metallischen kann man electricische Schwingungen auch in geraden flüssigen Leitern induciren. Zur Herstellung des secundären Leiters dienen zwei Glasröhren. Die zwei entfernten Enden derselben sind offen und nach aufwärts gebogen, die einander zugewendeten Enden sind geschlossen und enthalten kurze eingeschmolzene Platindrähte, an welche aussen kleine Messingkugeln aufgesteckt werden. Werden die Röhren mit verdünnter Schwefelsäure (14 Volumentheile Wasser, 1 Theil Schwefelsäure) gefüllt und der so formirte Leiter zum primären parallel gestellt, so treten zwischen den einander hinreichend genäherten Messingkugeln schöne, weisse Funken auf. Man kann die Schwefelsäure noch viel weiter verdünnen, die Funken werden dann immer schwächer und erscheinen endlich nicht mehr als weisse, sondern als röthliche Funken. Auf dieselbe Art kann man auch den primären Leiter durch einen flüssigen ersetzen.

Endlich habe ich auch einen secundären Leiter hergestellt, in welchem die inducirten Funken direct zwischen zwei Flüssigkeitskuppen überspringen. Zwei Glasröhren von je 50 cm Länge und 1 cm Durchmesser sind an je einem Ende zugeschmolzen, an den anderen Enden in kurze, dünnere Röhren ausgezogen. Die beiden Röhren werden mit verdünnter Schwefelsäure vollgefüllt und können horizontal gelegt werden, ohne dass aus den engen offenen Enden Flüssigkeit austritt. Stellt man diesen secundären Leiter parallel dem primären auf und nähert die Kuppen der Flüssigkeit einander bis auf 1 mm, so springen zwischen denselben dünne

röthliche Funken über, die hellglänzend werden, wenn man die Kuppen der Flüssigkeiten einander noch näher bringt. Mit sehr verdünnter Schwefelsäure gelang mir dieser Versuch nicht; wurden die Flüssigkeiten einander immer mehr und mehr genähert, so vereinigten sie sich, ohne dass ich vorher einen Funken beobachten konnte. Ich bemerke noch, dass die Schlagweite des Funkens im primären Apparat gewöhnlich 5 mm, in einzelnen Fällen grösser, bis doppelt so gross gewählt wurde.

Ich habe auch einige Versuche über die Schirmwirkung flüssiger Leiter ausgeführt. Der secundäre Leiter wurde in eine Glasröhre von 1,5 cm äusserem Durchmesser eingeschlossen und in eine weitere Röhre von 6 cm Durchmesser centrirt eingeführt. Der Raum zwischen den beiden Röhren wurde mit Flüssigkeit ausgefüllt. Dieser Apparat hatte nahe dieselbe Länge wie der primäre. Beide wurden in 15 cm Distanz einander parallel, und zwar vertical, aufgestellt. Wurde der Zwischenraum zwischen den beiden Röhren mit Wasser gefüllt, so ging die Funkenbildung im secundären Leiter gerade so vor sich, wie in dem Falle, als dieser Raum mit Luft gefüllt war. Wurde das Wasser mit wenig Schwefelsäure versetzt, so zeigte sich auch keine Aenderung. Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,011 bewirkte eine merkliche Schwächung. Bei der Anwendung einer Säure vom specifischen Gewicht 1,026 verschwanden die Funken. Ebenso blieben die Funken aus, wenn dichtere Säuren genommen wurden, sie traten aber wieder auf, als der Apparat mit einer sehr hoch concentrirten Säure gefüllt wurde. Der specifische Widerstand der Säure von der Dichte 1,026 ist etwa 4,4mal so gross als jener der am besten leitenden. Nimmt man an, dass die Schwingungen im secundären Leiter seiner Länge als einer halben Welle entsprechen, so ist die Zahl derselben in der Secunde = 150 Millionen. Das Resultat dieses Versuches stimmt also beiläufig mit den oben über das Verhalten der Schwefelsäure angegebenen Daten. Zu einer genauen Vergleichung mit den Formeln, welche man für diese Versuchsanordnung aufstellen kann, fehlt übrigens die Bestimmung des Werthes, auf welchen die inducirende Kraft herabgesetzt werden

muss, damit die Funkenbildung im secundären Leiter verschwindet.

Versuche über die Schirmwirkung electrolytischer Leiter sind schon von J. J. Thomson ¹⁾ nach einer bequemeren Methode ausgeführt worden. Der primäre und secundäre Leiter sind bei seinen Versuchen kreisförmig gebogen, zwischen denselben befindet sich die Flüssigkeit in einer flachen Schale in Form einer Platte. Bei diesen Versuchen bilden die in der Flüssigkeit inducirten Schwingungen geschlossene Ströme, bei meinen Versuchen haben sie offene geradlinige Bahnen.

1) J. J. Thomson, Proc. of Roy. Soc. London. 45. p. 269. 1889.

III. *Ueber die Theorie der oscillatorischen Entladung; von J. Stefan.*

(Aus den Sitzungsber. der kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Cl. Bd. 99, Abth. IIa. vom 12. Juni 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die Theorie der oscillatorischen Entladung einer Leydener Flasche ist von W. Thomson und Kirchhoff entwickelt worden. Dieselbe liefert für die Intensität des Entladungsstromes eine Gleichung, welche der Form nach mit jener für die Bewegung eines Pendels in einem widerstehenden Mittel übereinstimmt. Bei der Entwicklung dieser Theorie haben W. Thomson und Kirchhoff vorausgesetzt, dass der Entladungsstrom den ganzen Querschnitt des entladenden Drahtes in gleichförmiger Dichtigkeit erfüllt. Diese Voraussetzung weicht jedoch bei so rapid verlaufenden Strömen von der Wirklichkeit sehr weit ab. In solchen Fällen bleibt in einem metallischen Leiter die Bewegung der Electricität nahezu vollständig auf eine sehr dünne, an der Oberfläche des Leiters liegende Schichte beschränkt.

Durch diese Anordnung der Strömung wird der Coëfficient der Selbstinduction des Leiters vermindert, sein Widerstand aber in bedeutendem Maasse vermehrt. Wenn die Aenderung dieser Grössen nur die Folge hätte, dass für dieselben in die Gleichung andere bestimmte Werthe einzusetzen wären, so bliebe dadurch die Theorie in ihrer Wesenheit unberührt. Diese Grössen sind jedoch von der Art der Entladung, insbesondere für eine oscillirende Entladung von der Oscillationsdauer abhängig. Die Rücksichtnahme auf die ungleichförmige Vertheilung des Stromes muss also zu einer Darstellung des Vorganges der Entladung führen, welche von der Pendelbewegung verschieden ist. Die Untersuchung, welche ich über diesen Gegenstand ausgeführt habe, und die ich im Folgenden mitzutheilen mir erlaube, hat auch das wesentliche Resultat ergeben, dass eine oscillatorische Entladung immer aus zwei Bewegungen zusammengesetzt ist, von welchen jedoch die eine viel früher erlischt als die

andere. Die letztere ist es, welche mit wachsender Zeit den Charakter einer Pendelbewegung mit abnehmender Amplitude annimmt.

Die Einschaltung einer Funkenstrecke in den Schliessungsbogen dürfte übrigens gerade für die erste Zeit der Entladung eine viel grössere Abweichung von der Pendelbewegung hervorrufen, als die durch die Theorie angegebene. Diese Abweichung kann nicht ohne Einfluss auf die Inductionswirkungen der Entladung in benachbarten Leitern bleiben. Der Schliessungsbogen oder ein mit ihm verbundener Leiter kann in einem anderen immer electriche Bewegungen induciren, auch wenn die Dauer der Eigenschwingungen des letzteren von der Oscillationsdauer der erregenden Entladung ganz verschieden, eine eigentliche Resonanz also ausgeschlossen ist. Diese Bewegung wird dann noch eine Verstärkung erfahren, wenn der Inductionsstoss in einer den Eigenschwingungen des Leiters entsprechenden günstigen Zeit, z. B. infolge einer Reflexion am Ende des inducirenden Drahtes, sich wiederholt. Darauf, glaube ich, können die von Sarasin und De la Rive gemachten Beobachtungen zurückgeführt werden. Ich will übrigens noch bemerken, dass bei diesen Versuchen die Ebene des kreisförmigen secundären Leiters senkrecht gegen die inducirenden Drähte gestellt war. Die beobachteten Inductionen sind also nicht electrodynamische in gewöhnlichem Sinne, sondern electrostatische, welche durch die auf den Drähten wandernden Ladungen erregt werden.

In der oscillatorischen Entladung zeigt die bewegte Electricität auffallender als in anderen Erscheinungen die Eigenschaft der Trägheit. Es wird auch häufig diese Entladung mit den Schwingungen einer Flüssigkeit in zwei communicirenden Röhren verglichen. Ein solcher Vergleich bietet zunächst nur ein augenfälliges Bild für eine Erscheinung, deren Beobachtung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Man kann aber diesem Vergleiche mit Hülfe der Beziehung, welche zwischen den Principen der Trägheit und der Energie besteht, noch eine weitere Ausdehnung geben. Die Energie, welche der Höhendifferenz der Flüssigkeit in den zwei communicirenden Röhren entspricht, verwandelt sich

während der Ausgleichung dieser Höhen in lebendige Kraft der Flüssigkeit. Diese lebendige Kraft kann sich wieder in eine Energie der ursprünglichen Art umsetzen, und zwar in der Weise, dass die neue Höhendifferenz gegen die frühere die entgegengesetzte Lage erhält. In der Umsetzbarkeit der beiden Energieen ineinander liegt der Grund für die schwingende Bewegung, die sonst auch als eine Folge der Trägheit aufgefasst wird. Wenn infolge von Reibung ein Theil der Energie in Wärme verwandelt wird, welche nicht umsetzbar ist, so werden die Amplituden der Schwingungen immer kleiner. Die Bewegung vollzieht sich so, als hätte die Flüssigkeit keine vollkommene Trägheit.

Der Potentialdifferenz zwischen den Platten eines geladenen Condensators entspricht eine electrostatische Energie. Werden die beiden Platten durch einen Draht verbunden, so verwandelt sich ein Theil dieser Energie wegen des Leitungswiderstandes des Drahtes in Wärme, der übrige Theil aber verwandelt sich in eine andere Energie, welche, wie die Thatsache der oscillatorischen Entladung zeigt, sich wieder in eine electrostatische umsetzen kann, der Art, dass im Condensator eine der ursprünglichen entgegengesetzte Potentialdifferenz entsteht. Es handelt sich nun darum, welcher Art diese umsetzbare Energie ist. In dem besonderen Falle, in welchem der Entladungsdraht in Form einer Spirale um einen Eisenkern geführt wird, ist die Art eines Theiles, und zwar des grössten Theiles dieser Energie bekannt. Es ist die magnetische Energie, welche in dem während des Ausgleiches der Ladungen magnetisirten Eisen sich anhäuft und welche, nachdem der Ausgleich vollzogen ist, noch einen Strom in der gleichen Richtung unterhält und so den Condensator neuerdings, und zwar entgegengesetzt, ladet. Es ist am einfachsten, auch den anderen Theil der Energie und überhaupt diese Energie in den übrigen Fällen, in welchen eine unmittelbar wahrnehmbare Magnetisirung eines Körpers nicht vorhanden ist, als eine magnetische aufzufassen, welche in der Magnetisirung des Mediums, in dem die Entladung vor sich geht, ihren Sitz hat. Diese Annahme genügt ja auch zur Entwicklung der Gesetze der electrodynamischen Induction.



Das Potential der electrischen Ladung des Condensators habe zur Zeit t auf der ersten Platte desselben den Werth P_1 , auf der zweiten Platte den Werth P_2 . Die Menge der Electricität auf der ersten Platte sei zur selben Zeit Q_1 . Die Capacität C des Condensators ist definirt durch die Gleichung:

$$(1) \quad Q_1 = C (P_1 - P_2).$$

Hat der Entladungsstrom zur Zeit t die Intensität J , so ist:

$$(2) \quad J = - \frac{dQ_1}{dt} = - C \frac{d}{dt} (P_1 - P_2).$$

Findet die Entladung zwischen zwei voneinander weit entfernten Conductoren statt, wie dies bei den Vibratoren von Hertz der Fall ist, so ergibt sich die Beziehung zwischen J und der Potentialdifferenz $P_1 - P_2$ der Ladungen der beiden Conductoren in folgender Weise. Ist C_1 die Capacität des ersten, C_2 jene des zweiten Conductors, so ist:

$$Q_1 = C_1 P_1, \quad Q_2 = C_2 P_2, \quad \frac{dQ_1}{dt} = -J, \quad \frac{dQ_2}{dt} = +J,$$

also:
$$J = - \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \frac{d}{dt} (P_1 - P_2).$$

Sind die beiden Capacitäten C_1 und C_2 einander gleich, also $C_2 = C_1$, so ist in der Gl. (2) $\frac{1}{2} C_1$ an die Stelle von C zu setzen.

Die Intensität J ist die Summe der Intensitäten, welche die Strömung in den einzelnen elementaren Fasern des Entladungsdrahtes besitzt. Ist u die Stromdichtigkeit für ein Element dq des Querschnittes des Drahtes, so ist:

$$(3) \quad J = \int u dq.$$

Das Integral ist über den ganzen Querschnitt des Drahtes auszudehnen. Der Einfachheit wegen soll dieser Querschnitt als kreisförmig vorausgesetzt werden. Dann ist u ausser von t nur noch von einer Variablen r , dem Abstände des Elementes dq vom Mittelpunkte des Kreises abhängig und durch die Gleichung:

$$(4) \quad \frac{du}{dt} = k \left(\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} \right)$$

bestimmt. Der Coëfficient k ist $= \sigma / 4\pi\mu$. σ bedeutet den specifischen Widerstand, μ die magnetische Leitungsfähigkeit der Substanz des Drahtes. Bezeichnet man die Magnetisierungszahl dieser Substanz mit θ , so ist $\mu = 1 + 4\pi\theta$.

Zur vollständigen Bestimmung von u gehören noch zwei Gleichungen, von denen eine u für $t = 0$ bestimmt, die andere eine für jeden Werth von t für die Oberfläche des Drahtes, also für $r = a$ zu erfüllende Bedingung darstellt. Die erste Gleichung soll für den vorliegenden Fall in $u = 0$ für $t = 0$ und jeden zwischen $r = 0$ und $r = a$ liegenden Werth von r bestehen. Die zweite Gleichung ist:

$$(5) \quad P_1 - P_2 = l\sigma u_1 + L \frac{dJ}{dt}.$$

l bedeutet die Länge des Entladungsdrahtes, L den Coëfficienten der Induction, welche die Strömung auf eine in der Oberfläche des Drahtes liegende Faser ausübt, u_1 die Stromdichtigkeit in einer solchen Faser. Die auf eine solche Faser wirkende electromotorische Kraft ist der Potentialdifferenz $P_1 - P_2$ gleich angenommen. Bezüglich der Ableitung der Gleichungen (4) und (5) verweise ich auf meine Abhandlung: Ueber veränderliche electriche Ströme in dicken Leitungsdrähten.¹⁾

Die Gl. (5) kann man durch eine andere ersetzen, welche nur die für die Oberfläche geltenden Werthe von u und seiner Differentialquotienten enthält. Differenzirt man diese Gleichung nach t und benützt die Relation (2), so folgt:

$$(6) \quad -\frac{J}{C} = l\sigma \frac{du_1}{dt} + L \frac{d^2J}{dt^2}.$$

J kann noch in anderer Weise als durch die Formel (3) ausgedrückt werden. Multiplicirt man die Gl. (4) mit $2\pi r dr$ und integrirt beide Seiten derselben von $r = 0$ bis $r = a$, so folgt:

$$(7) \quad \frac{dJ}{dt} = 2\pi a k \left(\frac{du}{dr} \right),$$

worin der Differentialquotient von u nach r für $r = a$ zu nehmen ist. Differenzirt man (6) nochmals nach t und benützt die Relation (7), so erhält man:

1) J. Stefan, Wien. Ber. 95. 2. Abth. p. 917. 1887.

$$-\frac{2\pi k a}{C} \left(\frac{du}{dr} \right)_1 = l\sigma \frac{d^2 u_1}{dt^2} + 2\pi k a L \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{du}{dr} \right)_1.$$

Führt man die Bezeichnungen:

$$(8) \quad \frac{1}{LC} = m^2, \quad \frac{l\sigma}{2\pi a k L} = \frac{2lu}{aL} = \frac{n}{\sqrt{k}}.$$

ein, so erhält die für die Oberfläche geltende Bedingung die Form:

$$(9) \quad \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{du}{dr} \right)_1 + \frac{n}{\sqrt{k}} \frac{d^2 u_1}{dt^2} + m^2 \left(\frac{du}{dr} \right)_1 = 0.$$

Die Lösung der Aufgabe wird sehr vereinfacht, wenn man den Fall eines sehr dünnen Drahtes ausschliesst und von vorneherein die Annahme macht, dass die Stromdichtigkeit u nur in einer sehr dünnen, an der Oberfläche liegenden Schichte endliche Werthe besitzt, in den tiefer liegenden Theilen des Drahtes aber verschwindend klein ist. Es empfiehlt sich dann, statt des Radius r die Tiefe x unter der Oberfläche als Veränderliche einzuführen. Man kann die Gl. (4) durch die einfachere:

$$(10) \quad \frac{du}{dt} = k \frac{d^2 u}{dx^2}$$

und die Bedingungsgleichung (9) durch:

$$(11) \quad \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{du}{dx} \right)_0 - \frac{n}{\sqrt{k}} \frac{d^2 u_0}{dt^2} + m^2 \left(\frac{du}{dx} \right)_0 = 0$$

ersetzen, welche für $x=0$ zu erfüllen ist. Zu diesen beiden kommt dann noch die weitere Bedingung, dass für $t=0$ die Function u für alle positiven Werthe von x verschwinden muss.

Ein Integral der Gl. (10), welches dieser letzteren Bedingung genügt, ist:

$$(12) \quad u = \frac{x}{2\sqrt{k}t} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} f(x + 2\eta\sqrt{k}t) d\eta.$$

Darin bedeutet f eine beliebige Function und besteht die weitere Aufgabe nun lediglich darin, die Function f so zu wählen, dass dieses Integral auch der Gl. (11) genügt. Dieses Verfahren ist schon von W. Thomson bei der Lösung einer analogen, der Theorie der Wärmeleitung angehörigen Aufgabe angewendet worden. Aus (12) folgt zunächst:

$$u_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f(2\eta \sqrt{kt}) d\eta.$$

also:
$$\frac{du_0}{dt} = \frac{k}{\sqrt{\pi kt}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'(2\eta \sqrt{kt}) \cdot \eta d\eta.$$

Wendet man auf diese Formel das Verfahren der theilweisen Integration an, so erhält man:

$$\frac{du_0}{dt} = -\frac{k f'(0)}{2\sqrt{\pi kt}} + \frac{k}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f''(2\eta \sqrt{kt}) d\eta$$

und daraus:

$$\frac{d^2 u_0}{dt^2} = \frac{k f''(0)}{4t\sqrt{\pi kt}} - \frac{k^2 f'''(0)}{2\sqrt{\pi kt}} + \frac{k^2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f^{iv}(2\eta \sqrt{kt}) d\eta.$$

Ferner ergibt sich aus (12):

$$(13) \quad \left(\frac{du}{dx}\right)_0 = -\frac{f(0)}{2\sqrt{\pi kt}} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'(2\eta \sqrt{kt}) d\eta$$

und daraus erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{du}{dx}\right)_0 &= \frac{f(0)}{4t\sqrt{\pi kt}} - \frac{k f''(0)}{2\sqrt{\pi kt}} + \frac{k}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f'''(2\eta \sqrt{kt}) d\eta, \\ \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{du}{dx}\right)_0 &= \frac{3f(0)}{8t^2\sqrt{\pi kt}} + \frac{k f''(0)}{4t\sqrt{\pi kt}} - \frac{k^2 f^{iv}(0)}{2\sqrt{\pi kt}} \\ &\quad + \frac{k^2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} f^{v}(2\eta \sqrt{kt}) d\eta. \end{aligned}$$

Setzt man diese Werthe in die Gl. (11) ein, so findet man, dass dieser genügt wird, wenn f allgemein die Gleichung:

$$(14) \quad k^2 f^{v} - nk\sqrt{k} f^{iv} + m^2 f' = 0$$

befriedigt und für den Nullwerth des Argumentes die Bedingungen:

$$(15) \quad f(0) = 0, \quad nf'(0) - \sqrt{k} f''(0) = 0, \quad nf'''(0) - \sqrt{k} f^{iv}(0) = 0$$

erfüllt.

Die Gl. (14) liefert die Function $f'(y)$ als Summe von vier Exponentiellen. Ich will dieselbe in der Form:

$$(16) \quad f(y) = A_1 e^{\frac{\alpha_1 y}{\sqrt{k}}} + A_2 e^{\frac{\alpha_2 y}{\sqrt{k}}} + A_3 e^{\frac{\alpha_3 y}{\sqrt{k}}} + A_4 e^{\frac{\alpha_4 y}{\sqrt{k}}}$$

annehmen. Darin bedeuten A_1, A_2, A_3, A_4 erst zu bestimmende constante Grössen, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ und α_4 aber die Wurzeln der Gleichung:

$$(17) \quad \alpha^4 - n\alpha^3 + m^2 = 0.$$

Zur Bestimmung der Constanten A dienen zuerst die Gleichungen (15). Die letzte derselben gibt:

$$A_1(\alpha_1^3 - n\alpha_1^2) + \dots + A_4(\alpha_4^3 - n\alpha_4^2) = 0,$$

wofür man mit Rücksicht auf (17) auch:

$$(18) \quad \frac{A_1}{\alpha_1} + \frac{A_2}{\alpha_2} + \frac{A_3}{\alpha_3} + \frac{A_4}{\alpha_4} = 0$$

setzen kann. Ebenso erhält man aus der zweiten der Gleichungen (15):

$$(19) \quad \frac{A_1}{\alpha_1^3} + \frac{A_2}{\alpha_2^3} + \frac{A_3}{\alpha_3^3} + \frac{A_4}{\alpha_4^3} = 0.$$

Es sind nun noch zwei Gleichungen nothwendig. Diese gewinnt man aus den Gleichungen (5) und (6), welche für jede Zeit, also auch für $t=0$ gelten. Setzt man in denselben der Formel (7) entsprechend:

$$(20) \quad \frac{dJ}{dt} = -2\pi ak \left(\frac{du}{dx} \right)_0,$$

so geben sie, da für $t=0$ sowohl u_1 oder $u_0 = 0$, als auch $J=0$ ist, für diesen Werth der Zeit:

$$\frac{P_1^0 - P_2^0}{2\pi akL} + \left(\frac{du}{dx} \right)_0 = 0, \quad \frac{n}{\sqrt{k}} \frac{du_0}{dt} - \frac{d}{dt} \left(\frac{du}{dx} \right)_0 = 0.$$

Unter P_1^0 und P_2^0 sind die Werthe verstanden, welche die Potentiale P_1 und P_2 zur Zeit $t=0$ besitzen. Nach Einsetzung der Werthe der Differentialquotienten von u und Berücksichtigung der Gleichungen (15) erhält man:

$$f'(0) = -\frac{P_1^0 - P_2^0}{\pi akL}, \quad nf''(0) - \sqrt{k}f'''(0) = 0,$$

und daraus:

$$(21) \quad A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = -\frac{P_1^0 - P_2^0}{\pi akL},$$

$$(22) \quad \frac{A_1}{\alpha_1^2} + \frac{A_2}{\alpha_2^2} + \frac{A_3}{\alpha_3^2} + \frac{A_4}{\alpha_4^2} = 0.$$

Die Gleichungen (18), (19) und (21), (22) bilden einen besonderen Fall eines bekannten Systems von Gleichungen.

deren allgemeine Lösung schon von Lagrange gegeben worden und welche für diesen besonderen Fall auch leicht direct zu finden ist. Es ist:

$$(23) \quad A_1 = - \frac{\alpha_1}{4\alpha_1 - 3n} \cdot \frac{P_1^0 - P_2^0}{\pi a k L}.$$

Setzt man in diese Formel an Stelle von α_1 der Reihe nach die Wurzeln $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$, so erhält man die zugehörigen Constanten A_2, A_3, A_4 . Die Aufgabe ist hiermit vollständig gelöst.

Zur Discussion dieser Lösung will ich die Formeln, welche die Intensität der Entladung bestimmen, benützen. Aus (20) folgt, wenn man das Zeichen der Variablen η mit dem entgegengesetzten vertauscht:

$$\frac{dJ}{dt} = - \frac{2\pi a k}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\eta^2} (A_1 e^{-2\alpha_1 \eta \sqrt{t}} + \dots A_4 e^{-2\alpha_4 \eta \sqrt{t}}) d\eta.$$

Den Werth von J kann man aus der Gl. (6) oder direct aus der vorstehenden Formel durch Integration nach t ableiten. Zu diesem Behufe sind erst die darin enthaltenen Integrale nach dem Schema:

$$\int_0^\infty e^{-\eta^2 - 2\alpha \eta \sqrt{t}} d\eta = e^{\alpha^2 t} \int_{\alpha \sqrt{t}}^\infty e^{-\eta^2} d\eta$$

zu transformiren. Letzterer Ausdruck gibt nach t unbestimmt integrirt:

$$\frac{e^{\alpha^2 t}}{\alpha^2} \int_{\alpha \sqrt{t}}^\infty e^{-\eta^2} d\eta + \frac{1}{2\alpha \sqrt{t}}.$$

Der Werth von J setzt sich aus den vier derartigen Theilen zusammen, welche man erhält, wenn man α durch α_1 bis α_4 ersetzt. Es ist nun zu bemerken, dass die vier Glieder, welche $\sqrt{t}$ im Nenner tragen, infolge der Gl. (18) sich wegheben. Es bleibt sonach:

$$(24) \quad J = - \frac{2\pi a k}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{A_1 e^{\alpha_1^2 t}}{\alpha_1^2} \int_{\alpha_1 \sqrt{t}}^\infty e^{-\eta^2} d\eta + \dots + \frac{A_4 e^{\alpha_4^2 t}}{\alpha_4^2} \int_{\alpha_4 \sqrt{t}}^\infty e^{-\eta^2} d\eta \right].$$

Eine Constante der Integration ist nicht hinzu zu fügen, da für $t=0$ auch $J=0$ werden muss und der vorstehende Ausdruck der Gl. (22) gemäss diese Bedingung erfüllt.

Die Eigenschaften der die Stromstärke J darstellenden Function sind nun wesentlich abhängig von der Beschaffenheit der Wurzeln der Gl. (17). Diese Gleichung kann keine reelle negative Wurzel haben, da die darin enthaltenen Grössen m und n wesentlich positiv sind. Eine negative Wurzel hätte auch zur Folge, dass das ihr entsprechende Glied in dem Ausdrücke für J mit wachsenden Werthen der Zeit t gegen unendlich convergiren würde. Die Gleichung kann nur positive reelle Wurzeln haben, da aber in ihr die Glieder mit der zweiten und ersten Potenz der Unbekannten fehlen, so können nicht alle vier Wurzeln, sondern nur zwei positiv sein, die beiden anderen sind complex, und zwar wegen des Fehlens der angeführten Glieder der Art, dass der reelle Bestandtheil derselben eine negative Zahl ist.

Es können aber auch alle vier Wurzeln complex sein, und zwar ist dies der gewöhnliche Fall. Die Abwesenheit der Glieder mit der zweiten und ersten Potenz hat zur Folge, dass die reellen Bestandtheile der beiden complexen Wurzelpaare entgegengesetzte Zeichen haben müssen. Es ist also in jedem Falle ein complexes Wurzelpaar mit einem negativen reellen Bestandtheile vorhanden.

Die Glieder in dem Ausdrücke für J , welche den complexen Wurzeln:

$$\alpha_1 = p + qi, \quad \alpha_2 = p - qi$$

entsprechen, kann man, wenn die Coëfficienten:

$$\frac{A_1}{\alpha_1^2} = \frac{1}{2}(M + Ni), \quad \frac{A_2}{\alpha_2^2} = \frac{1}{2}(M - Ni)$$

gesetzt werden, transformiren in:

$$(25) \left\{ \begin{aligned} & (M \cos 2pqt - N \sin 2pqt) e^{p^2 t} \int_{p\sqrt{t}}^{\infty} e^{-\eta^2} \cos 2\eta q \sqrt{t} \cdot d\eta \\ & + (M \sin 2pqt + N \cos 2pqt) e^{p^2 t} \int_{p\sqrt{t}}^{\infty} e^{-\eta^2} \sin 2\eta q \sqrt{t} \cdot d\eta. \end{aligned} \right.$$

Ist p positiv, so convergiren mit wachsenden Werthen von t beide Theile dieses Ausdruckes gegen Null. Ist aber p negativ, so gilt dies ersichtlicher Weise nur für den zweiten Theil, für den ersten aber ist dies, weil:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} \cos 2\eta q \sqrt{t} \, d\eta = \sqrt{\pi} e^{-q^2 t}$$

ist, nur dann der Fall, wenn q^2 grösser ist als p^2 . Diese Bedingung ist auch thatsächlich erfüllt.

Substituirt man $p + qi$ für α in der Gl. (17), so findet man die Relation:

$$(26) \quad \frac{q^2}{p^2} = \frac{3n - 4p}{n - 4p}.$$

Da n wesentlich positiv ist, so folgt daraus sofort, dass q^2 für negative Werthe von p grösser ist als p^2 .

Für das complexe Wurzelpaar, dessen reeller Theil p negativ ist, convergirt also der Ausdruck (25) mit wachsendem t gegen:

$$(27) \quad \sqrt{\pi} e^{-(q^2 - p^2)t} [M \cos 2pqt - N \sin 2pqt].$$

Dieser Ausdruck stellt eine oscillatorische Bewegung dar, deren Amplituden mit der Zeit in geometrischer Progression abnehmen, die also der Bewegung eines Pendels entspricht. Die Schwingungsdauer τ ist durch:

$$\tau = -\frac{\pi}{pq}$$

bestimmt.

Die Amplituden dieser Bewegung werden mit der Zeit um so langsamer abnehmen, je weniger q^2 von p^2 verschieden ist. Wie man aus (26) ersieht, kommt q^2 um so näher an p^2 , je kleiner n ist. Für kleine Werthe von n wird also die Intensität dieser Bewegung erst nach langer Zeit verschwindend klein werden. Diese Bewegung ist diejenige, welche den beobachteten Oscillationen entspricht.

Die durch den Ausdruck (25) für negative Werthe von p charakterisirte Bewegung ist immer vorhanden, sie bildet aber nur einen Theil des ganzen Vorganges der Entladung. Es ist ihr noch eine zweite Bewegung superponirt, welche dem anderen Wurzelpaare der Gl. (17) entspricht. Ist dieses Wurzelpaar ebenfalls complex, so ist auch diese zweite Bewegung durch den Ausdruck (25) jedoch für positive Werthe von p bestimmt, welcher in diesem Falle mit wachsender Zeit viel rascher abnimmt, als derselbe Ausdruck für negative Werthe von p .

Sind die beiden anderen Wurzeln reell, so haben die denselben entsprechenden Glieder in der Formel (24) die Eigenschaft für $t = 0$ mit einem endlichen Werthe zu beginnen und mit wachsender Zeit ununterbrochen abzunehmen. Diese Glieder drücken eine aperiodische, mit wachsender Zeit verschwindende Bewegung aus. Aus der Gl. (17) erkennt man sofort, dass die reellen Wurzeln der Gleichung zwischen 0 und n liegen. Man kann aber die Gleichung auch transformiren in:

$$\left(\alpha^2 - \frac{na}{2}\right)^2 = \frac{n^2\alpha^2}{4} - m^2.$$

Daraus folgt, dass ein reeller Werth von α an die Bedingung:

$$\alpha = \text{oder} > \frac{2m}{n}$$

gebunden ist. Da α kleiner ist als n , so ist die Existenz der reellen Wurzeln ausgeschlossen, wenn n^2 kleiner ist als $2m$. Da m immer durch eine sehr grosse Zahl ausgedrückt ist, so muss auch n sehr gross sein, wenn diese Bedingung erfüllt sein soll. Infolge der Gl. (26) wird in diesem Falle auch q^2 viel grösser als p^2 . Die neben der aperiodischen vorhandene oscillirende Bewegung wird deshalb schon nach sehr kurzer Zeit erlöschen.

Es ist nicht leicht, die Forderung $n^2 > 2m$ experimentell in der Weise zu erfüllen, dass die Bedingungen, unter welchen die hier entwickelte Theorie gilt, gewahrt bleiben. Es müsste eine Flasche von sehr hoher Capacität und zur Schliessung derselben ein Eisendraht von sehr kleinem Durchmesser genommen werden. Für sehr dünne Drähte hört jedoch die Berechtigung, die Gl. (4) durch die einfachere Gl. (10) zu ersetzen, auf. Auch könnte durch die Wahl eines Leiters von sehr grossem specifischen Widerstande, z. B. eines Electrolyten, wenn demselben ein mässiger Querschnitt, etwa 1 cm im Quadrat, gegeben wird, der Werth von n in sehr bedeutendem Maasse erhöht werden. Eine solche Wahl ist jedoch nicht zulässig. In einem solchen Leiter vertheilen sich electriche Bewegungen auch wenn sie so rasch wie die Entladungen einer Leydener Flasche verlaufen, nahezu gleichförmig über den Querschnitt. Bildet ein solcher Leiter die

Schliessung, dann ist die Entladung nach der gewöhnlichen Theorie zu berechnen.

Wenn n eine sehr kleine Grösse im Vergleiche zu m ist, so kann man, wenn es sich nur um die Bestimmung der Schwingungsdauer der oscillirenden Bewegung handelt, diese in genügender Annäherung finden, wenn man die Gl. (17) auf:

$$\alpha^4 + m^2 = 0$$

reducirt. Die Formel (24) vereinfacht sich unter dieser Annahme in:

$$J = \frac{P_1^0 - P_2^0}{mL} \sin mt,$$

und stellt eine einfache Schwingung mit constanter Amplitude dar.

Die Dauer der Oscillation τ_0 ist bestimmt durch:

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{m} = 2\pi\sqrt{LC}.$$

Es folgt dieses Resultat auch unmittelbar aus den Gleichungen (5) und (6), wenn man in denselben das Glied $l\sigma u_1$ unterdrückt, d. h. den Einfluss des Widerstandes auf die Entladung vernachlässigt. Zu derselben Formel führt auch die gewöhnliche Theorie, nur bedeutet nach dieser L nicht den Inductionscoëfficienten für einen Faden in der Oberfläche des Drahtes, sondern den Coëfficienten der Induction des Drahtes auf sich selbst. Der letztere ist von der magnetischen Beschaffenheit des Drahtes abhängig, der erstere nicht. Dieser Umstand bedingt einen wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Theorieen. Nach der hier vorgetragenen ist die Oscillationsdauer für einen Eisendraht ebenso gross, wie für einen Kupferdraht von gleichen Dimensionen, während sie nach der früheren Theorie für einen Eisendraht vielmal grösser gefunden wird.

Setzt man n sehr klein voraus und lässt in der Rechnung die Glieder weg, welche n in der zweiten oder einer höheren Potenz enthalten, so erhält man für die Wurzeln mit negativem reellen Theil den Ausdruck:

$$p \pm qi = -\sqrt{\frac{m}{2}} + \frac{n}{4} \pm i\sqrt{\frac{m}{2}}.$$

Die Schwingungsdauer ist:

$$\tau = -\frac{\pi}{pq} = \frac{2\pi}{m\left(1 - \frac{n}{2}\sqrt{\frac{1}{2m}}\right)} = \frac{\tau_0}{1 - \frac{n}{4}\sqrt{\frac{\tau_0}{\pi}}}.$$

Das Gesetz, nach welchem die Amplituden mit der Zeit abnehmen, ist durch die Exponentielle:

$$e^{-(q^2-p^2)t} = e^{-\frac{nt}{2}\sqrt{\frac{m}{2}}}$$

bestimmt.

Nach der Formel (8) ist:

$$n = \frac{2l\mu\sqrt{k}}{aL} = \frac{2l}{aL}\sqrt{\frac{\sigma\mu}{4\pi}}.$$

Drückt man m durch die Schwingungsdauer τ_0 aus, so wird:

$$\frac{n}{2}\sqrt{\frac{m}{2}} = \frac{l}{2aL}\sqrt{\frac{\sigma\mu}{\tau_0}}.$$

Nach der gewöhnlichen Theorie ist die Abnahme der Amplituden mit der Zeit durch die Exponentielle:

$$e^{-\frac{wt}{2L}}$$

gegeben, worin w den Widerstand des Entladungsdrahtes bedeutet, also:

$$w = \frac{l\sigma}{\pi a^2}$$

ist. Es hat daher auch:

$$\frac{l}{a}\sqrt{\frac{\sigma\mu}{\tau_0}} = w'$$

die Bedeutung eines Widerstandes. Es ist dies dieselbe Formel, welche ich in der Abhandlung „Ueber electrische Schwingungen in geraden Leitern“ für den Widerstand abgeleitet habe, welchen ein Draht gegen periodische Ströme von sehr kurzer Schwingungsdauer äussert. w' ist viel grösser als w , die Amplituden der Schwingungen nehmen nach der hier vorgetragenen Theorie viel rascher ab, als nach der gewöhnlichen. Insbesondere fordert die Theorie für Eisendrähte eine viel raschere Abnahme der Amplituden als für unmagnetische Drähte.

IV. *Ueber die Wellenlängen electrischer Schwingungen; von K. Waitz.*

Zum Nachweis der electrischen Schwingungen, die durch die Entladungen eines Inductoriums in einem sogenannten „primären Leiter“ entstehen, hat Hr. Hertz in den meisten Fällen als „secundären Leiter“ (Resonator) einen kreisförmig gebogenen Draht benutzt, zwischen dessen sich gegenüber stehenden Enden ein Funke übersprang. Die periodische Veränderung in Länge und Glanz dieses Funkens an verschiedenen Stellen des Raumes zeigt dann das Vorhandensein einer electrischen Welle an.

Als ich bei Wiederholung solcher Versuche die Enden des secundären Kreises aus den 2 cm im Durchmesser haltenden Kugeln eines Funkenmikrometers bestehen liess und dieselben zugleich durch einen Rheostaten aus Draht von vielen Ohms Widerstand verband, verschwanden die Funken im Mikrometer gänzlich oder wurden wenigstens sehr klein und schwach. Je mehr man dann den Widerstand der Zweigleitung (des Rheostaten) verminderte, um so deutlicher traten die Funken wieder auf, und als endlich nur ein kurzer Kupferdraht zur Abzweigung benutzt wurde, war die Funkenintensität nur wenig schwächer wie vorher ohne Zweigleitung. Man hatte also die paradoxe Erscheinung, dass wenn man dem im Kreise inducirten Strom eine geschlossene metallische Bahn von sehr geringem Widerstand darbot, er nicht diese benutzte, sondern den Weg durch die Luftstrecke zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers vorzog, dass wenn man dagegen den Widerstand der geschlossenen Leitung vergrösserte, ein immer grösserer Theil des Stroms durch diese Leitung ging, bis schliesslich bei beträchtlichem Widerstand der Leitung der Strom nur diese benutzte und gar keine sichtbare Entladung zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers mehr stattfand.

Der Gedanke lag nahe, dass diese Erscheinung durch die Eigenschaften der sehr schnellen Schwingungen in dem secundären Kreise bedingt sein und dass es möglich sein müsse,

durch stetiges Aendern der Länge der Zweigleitung eine periodische Ab- und Zunahme der Funkenintensität zu erhalten. Würde man die Zweigleitung aus immer grösser werdenden Stücken von Kupferdraht bestehen lassen, so hätte man bei einer bestimmten Länge der Abzweigung eine Anordnung, die der von Hrn. Hertz¹⁾ benutzten ähnlich ist, mit der er zum erstenmale eine Schwingung mit 2 Knotenpunkten herstellte.

Um dies zu verwirklichen, liess man die Zweigleitung aus zwei langen, isolirten, einander parallelen Kupferdrähten bestehen, auf denen man ein kurzes Verbindungsstück von Kupferdraht vorschob. Bei solchem Verschieben erhielt man in der That eine periodische Ab- und Zunahme der Funkenintensität, d. h. das Funkenmikrometer musste dabei an immer andere Stellen der im Drahtsystem sich ausbildenden electrischen Welle kommen. Es ist einleuchtend, dass zwischen zwei aufeinander folgenden Stellungen des Brückendrahtes, für die z. B. der Funke ein Maximum der Intensität zeigt, beide Abzweigungsdrähte zusammen eine Länge haben müssen, die gleich einem ganzen Vielfachen der Länge unserer stehenden Welle ist. Am einfachsten wäre es, anzunehmen, diese Drahtlänge entspräche gerade *einer* ganzen Länge der stehenden Welle; die Beobachtung zeigt jedoch, dass die gesammte durch die genannte Verschiebung eingeschaltete Drahtlänge immer gleich dem Doppelten der Wellenlänge ist. Es befindet sich nämlich, wenn der Funke ein Maximum ist, der Verbindungsdraht stets an der Stelle eines Knotenpunktes der Schwingung, wie man nachweist, indem man grosse Capacitäten an den Brückendraht anhängt. Diese können nur dann die Schwingungsbewegung nicht stören, wenn sie mit Knotenpunkten der Welle verbunden sind, und in der That zeigte sich eine solche Belastung des Brückendrahtes nur und stets in den genannten Lagen als auf die Schwingung ohne Einfluss.

Wellenlänge der Hauptschwingung des primären Leiters.

Die eben beschriebene Art der Beobachtung (wir wollen sie die Methode der Abzweigung nennen) bietet nach dem

1) H. Hertz, Ueber sehr schnelle electrische Schwingungen. Wied. Ann. 31. p. 441. 1887.

Vorstehenden ein bequemes Mittel, die Länge der stehenden Wellen in Drähten zu messen. Sie wurde wie folgt benutzt, um diese Bestimmung für verschiedene primäre Schwingungen auszuführen. Man verwandte zu dem Zweck zwei primäre Leiter *A* und *B*.

Leiter *A* bestand aus zwei Kupferdrähten von je 38 cm Länge und 5,5 mm Dicke; an einem Ende jedes Drahtes war eine Zinkplatte von 40 cm² Fläche, am andern Ende eine Messingkugel von 2,7 cm Durchmesser befestigt. Zwischen den Kugeln schlug der Inductionsfunke über, und das Ganze stand merklich in einer und derselben Verticalebene. Leiter *B* war aus zwei je 12 mm dicken und 15 cm langen Messingstangen gebildet; an den einander zugekehrten Enden trugen diese die genannten Entladungskugeln, an den abgewandten Enden aber Zinkplatten von 20 cm² Fläche. Diesen primären Leitern stellte man den secundären Kreis gegenüber, die Ebene des Kreises vertical und parallel der Verticalebene durch den primären Leiter, das Funkenmikrometer im tiefsten Punkt des Kreises und die zwei Abzweigungsdrähte horizontal und senkrecht zur Kreisebene.

Anfangs benutzte man als secundäre Kreise stets solche, welche mit der primären Schwingung merklich in Resonanz waren, also für Leiter *A* einen Kreis von circa 70 cm, für Leiter *B* einen von etwa 30 cm Durchmesser. Als man dann aber versuchte, bei Benutzung eines nicht mit dem primären Leiter in Resonanz befindlichen Kreises durch Abzweigung die Wellenlänge zu bestimmen, gelang dies ebenso leicht, und es zeigte sich bald, dass die Dimensionen des secundären Kreises in sehr weiten Grenzen abgeändert werden durften, ohne an dem Resultat der Wellenlängebestimmung etwas zu ändern. Man variirte die Dimensionen der secundären Kreise zwischen 7 cm und 100 cm Durchmesser, und stets erhielt man durch unsere Methode dieselbe Wellenlänge, sodass man auf diese Weise die dem primären Leiter zugehörige Schwingung (wir nennen die so bestimmte die Hauptschwingung) in bequemer und eindeutiger Weise finden kann. Ja selbst wenn man den secundären Kreis ganz wegliess und nur das Funkenmikrometer mit den Abzweigungsdrähten und dem Brückendraht der primären Schwingung

gegenüber stellte, gelang es deutlich die periodische Aenderung der Funkenintensität zu beobachten und die Wellenlänge zu bestimmen. Freilich werden bei Benutzung sehr kleiner secundärer Kreise und gar bei gänzlicher Weglassung derselben die Funken sehr klein und macht es Mühe ihre Maximalintensität scharf zu beobachten, deshalb wird es sich empfehlen, stets grosse secundäre Kreise zu benutzen, wo die bewegte Electricitätsmenge relativ gross und der Funken heller ist. Dagegen ist es nicht nöthig, die Abzweigung an den Kugeln des Funkenmikrometers zu machen, sondern dies kann an beliebigen Stellen des secundären Kreises geschehen, nur dürfen die beiden Abzweigungspunkte nicht zu nahe nebeneinander sich befinden und müssen zu beiden Seiten der dem Funkenmikrometer gegenüber liegenden Stelle des Kreises liegen.

Man erhielt so für alle verwandten secundären Kreise als Wellenlänge der primären Schwingung A resp. B : $\lambda_A = 2,9$ m; $\lambda_B = 1,4$ m. Der erste Werth ist in Uebereinstimmung mit den Angaben des Hrn. Hertz¹⁾, der für einen A fast gleichen primären Leiter, dessen Kupferdraht nur 60 cm statt wie bei uns 76 cm lang war, eine Wellenlänge von 2,8 m beobachtete und mit Hülfe der Theorie aus Selbstinductionscoëfficienten und Capacität des Leiters einen ähnlichen Werth berechnete. — Noch in folgender Art kann man zu demselben Werth der Wellenlänge für die primäre Schwingung gelangen. Man führe die mit den Kugeln des Funkenmikrometers verbundenen Drähte nicht parallel, sondern in gerader Linie nach entgegengesetzten Richtungen von den Kugeln aus und verschiebe auf jedem Draht ein grösseres, leitend mit ihm verbundenes Metallblech, während das Ganze dem primären Leiter parallel gegenüber steht. Die Differenz zweier verschiedener Entfernungen der Metallbleche voneinander, für die der Funke ein Maximum ist, gibt ein Ganzes Vielfaches der Wellenlänge. Statt zweier Drähte kann man dabei auch nur einen einzigen benutzen, sodass das Funkenmikrometer das eine Ende des Drahtes, auf dem nur ein

1) H. Hertz, Ueber die Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrodynamischen Wirkungen. Wied. Ann. 34. p. 558. 1888.

Metallblech verschoben wird, bildet und seine äussere Kugel isolirt für sich steht. — Die letzt angeführten Arten der Beobachtung sind aber wegen der bedeutend kleineren Funken viel weniger genau als die Methode der Abzweigung.

Als man versuchte, durch Abzweigung ausser für die primären Leiter *A* und *B* die Wellenlänge für einen Leiter *C* zu bestimmen, der bedeutend schnellere Schwingungen als *A* und *B* geben sollte, gelang das nicht. *C* bestand dabei aus 2 Messingstäben, deren jeder 15 cm lang und 2,5 cm dick war und an einem Ende wieder eine der Entladungskugeln aus Messing von 2,5 cm Durchmesser trug. Trotz vieler Bemühungen und Abänderungen der Anordnung liess sich bei Verschiebung des Brückendrahtes nur selten und dann nicht in eindeutiger Weise das Periodische in der Intensität des Funkens nachweisen, sodass auf eine Messung der Wellenlänge für *C* nach dieser Methode verzichtet werden musste.

Die Vielheit der in der primären Schwingung enthaltenen Wellen.

Eine Messung der Wellenlänge der durch den primären Leiter *C* in einem Drahte erregten Schwingungen gelang mit folgender Anordnung, die sehr ähnlich einer der von Hrn. Hertz benutzten war. Man stellte die zwei Messingstäbe des Leiters *C* sich in gerader horizontaler Linie gegenüber und spannte den Draht *L*, auf den die Schwingungen übertragen werden sollten, horizontal und senkrecht zu der durch *C* gelegten Verticalebene. Draht *L* wurde mit einem Messingstab leitend verbunden, der gleiche Dimensionen wie einer der primären Stäbe hatte und sich hinter einem solchen, parallel mit ihm befand. An den ausgespannten Draht hängte man zu beiden Seiten des primären Leiters mit Kupferhaken Messingbleche von etwa 2700 cm² Fläche an, die den Draht electrisch begrenzten, sodass zwischen ihnen stehende Wellen auf ihm zu Stande kamen. Das eine Blech blieb stets an derselben Stelle, das andere wurde auf dem Draht verschoben und so nach und nach lange oder kurze Strecken desselben den electrischen Schwingungen dargeboten. Der secundäre Kreis stand vertical, entweder nur durch die Klemmschrauben des Funkenmikrometers, oder,

wenn nöthig, durch zwei Holzstative aufrecht gehalten. Das Funkenmikrometer befand sich wieder im tiefsten Punkt des Kreises, und dieser nahm in seiner Ebene den Draht *L* auf, d. h. der secundäre Kreis befand sich nach Hrn. Hertz's Bezeichnungsweise in der ersten Hauptlage. Durch Verschiebung des Messingblechs erhielt man periodische Aenderungen in der Intensität des Funkens und damit die gesuchte Wellenlänge.

Zur genauen Auffindung der Stelle des Drahtes, an die das Blech gehängt werden musste, um das Maximum der Funkenintensität hervorzurufen, wurden (wie auch bei den früheren Versuchen) entweder die Kugeln des Mikrometers so weit auseinander geschraubt, dass nur für die genannten Lagen des Bleches ein Funke übersprang, oder, und das erwies sich oft als besser, man verschob das Blech immer im gleichen Sinn um 10 oder 20 cm auf dem Draht und maass für jede solche Stellung dreimal die Funkenlänge im Mikrometer. Es gelang so bei den grösseren Wellen die Länge auf 10 bis 20 cm und bei den kurzen auf etwa 5 cm genau zu bestimmen.

Bei den nach dieser Methode angestellten Messungen erhielt man nun nicht mehr wie bei der Abzweigungsmethode dieselbe Wellenlänge für die primäre Schwingung, wenn man verschiedene secundäre Kreise anwandte, sondern jeder benutzte Kreis gab einen andern Werth der Wellenlänge und zwar nahmen diese Werthe zu, wenn man die Dimensionen der Kreise vergrösserte. Als Beispiel diene folgende Messungsreihe:

Durchmesser des secundären Kreises	{	= 3 cm;	Wellenlänge	= 0,2 m (nicht sicher bestimmbar)
		= 5 "	"	= 0,4 "
		= 7 "	"	= 0,55 "
		= 14 "	"	= 1,0 "
		= 19 "	"	= 1,1 "
		= 35 "	"	= 1,9 "
		= 58 "	"	= 2,8 "

Grössere secundäre Kreise gaben weniger scharfe Resultate, doch schien den Durchmessern 75 cm resp. 100 cm, eine Wellenlänge von etwa 3,2 m resp. 4,5 m zu entsprechen.

Während also die Durchmesser der secundären Kreise zwischen 3 und 100 cm variirten, erhielt man Wellenlängen, die zwischen 0,2 und 4,5 m schwankten, d. h. durch die pri-

märe Schwingung werden in dem Draht stehende Wellen der verschiedensten Längen erregt, die, soweit die Beobachtungen reichen, ein Intervall von mehr als 4 Octaven umfassen. Man wird also schliessen dürfen, dass in dem primären Leiter nicht nur eine einzige Schwingung vorhanden ist, sondern dass sehr viele verschiedene Schwingungen nebeneinander bestehen, die man durch die secundären Kreise in ihrer Wirkung voneinander trennen und deren Wellenlängen man dann bestimmen kann. Es wäre also die Schwingung im primären Leiter ähnlich der Schwingungsbewegung, die weisses Licht erzeugt, das sich ja auch in viele einzelne Schwingungen verschiedener Wellenlänge zerlegen lässt.

Benutzte man statt des primären Leiters *C* die Leiter *A* und *B* und übertrug deren Schwingungen in ganz analoger Weise auf den Draht *L*, wie das bei *C* geschehen war, so erhielt man auch für sie stets dieselben Werthe der Wellenlänge wie für *C*, wenn man dieselben secundären Kreise verwandte, sodass es also in der That nur von den Dimensionen des secundären Kreises abhängt, welche der im Draht vorhandenen Wellen man bestimmt.

Dies Resultat ist schon von den Herren Sarasin und de la Rive¹⁾ in etwas engeren Grenzen gefunden worden. Sie arbeiteten mit zwei verschiedenen primären Leitern und mit secundären Kreisen, deren Durchmesser zwischen 26 und 100 cm lagen. Ihre Kreise standen senkrecht zu der Richtung des ausgespannten Drahtes, dabei sind die entstehenden Funken bedeutend kleiner als in der von uns benutzten Stellung und die Messung deshalb schwieriger. Vergleicht man die Zahlen der Herren Sarasin und de la Rive über den Zusammenhang zwischen den Dimensionen der secundären Kreise und der Wellenlänge mit den Ziffern der obigen Tabelle, so findet man sie durchweg etwas kleiner, was zum Theil wohl von den grösseren Capacitäten der Enden unserer secundären Kreise herrühren mag. Jede Kugel des Funkenmikrometers sass nämlich mit einer Messingfassung auf einem Glasstab auf und jede der beiden

1) Sarasin u. de la Rive, Arch. des sc. phys. et nat. 3 per. 13. p. 113. 1890.

Hülsen trug zwei Klemmschrauben, sodass eine nicht unbedeutliche Metallmasse das Ende des secundären Kreises bildete. — Zu bemerken ist noch, dass bei unseren Beobachtungen einzelne der secundären Kreise manchmal nur sehr schlecht auf die Schwingungen im Draht anzusprechen schienen, sodass man den Eindruck gewann, als ob die verschiedenen Schwingungen verschieden gut ausgebildet wären, doch liess sich Sicheres darüber nicht feststellen.

Da nun bei den Schwingungen so verschiedener primärer Leiter, wie *A*, *B* und *C* derselbe secundäre Kreis stets dieselbe Wellenlänge ergab und da somit alle drei Leiter dieselben Partialschwingungen enthalten mussten, war zu vermuthen, dass sich diese noch für anders gestaltete Leiter nachweisen lassen würden und es schien nicht ohne Interesse, zu untersuchen, wie weit man die Dimensionen des primären Leiters verkleinern könne, ohne dass die Schwingungen aufhörten erkennbar zu sein. Um diese Frage zu beantworten, liess man die Entladungen des Inductoriums einfach zwischen zwei Hohlkugeln aus Messing von 8 cm Durchmesser erfolgen, deren eine von dem senkrecht zur Verbindungslinie der Kugelcentren ausgespannten Draht *L* direct berührt wurde. Auch hier konnte man mit den verschiedenen secundären Kreisen wieder das Vorhandensein aller der durch die Kreise bestimmbaren Wellen constatiren. Endlich gelang dies sogar noch, als der Funke des Inductoriums zwischen Hohlkugeln von nur 4 cm Durchmesser übersprang. Jedesmal erhielt man z. B. für den secundären Kreis von 7 cm Durchmesser $\lambda = 0,5$ m, für den Kreis von 58 cm Durchmesser $\lambda = 2,8$ m.

Für noch kleinere Kugeln war keine solche Bestimmung mehr möglich, vielleicht nur weil die in den Schwingungen bewegten Electricitätsmengen zu klein waren.

Bei allen den bisher beschriebenen Beobachtungen mit den fünf in ihren Dimensionen und ihrer Gestalt so sehr verschiedenen primären Leitern musste, sollte überhaupt eine Wellenlängebestimmung möglich sein, als nothwendige Bedingung dafür gesorgt werden, dass der Funke möglichst hell, weiss glänzend und mit lautem, scharfen Knall übersprang, wie das Hr. Hertz geschildert hat. Zur Erzeugung

solcher Funken erwies sich am geeignetsten ein Inductionsapparat mittlerer Grösse, der ungefähr 30 cm lang war und zwischen Kugeln Funken von etwa 2 cm gab. Der Unterbrechungsfunke kam zwischen Platinstiften zu Stande, und von seiner Regulirung hing es wesentlich ab, ob die gewünschten Funken auftraten. Dieser kleinere Inductionsapparat zeigte sich vermuthlich auch deshalb für unseren Zweck passender als ein grosser Ruhmkorff mit Quecksilberunterbrecher, weil bei jenem die Unterbrechungen sehr viel schneller geschahen, als bei diesem und so die Intensität der entstehenden Schwingungen mehr auf gleicher Höhe gehalten wurde.

Aus dem bisher gesagten darf man wohl schliessen, dass überall da, wo die Entladungen des Inductoriums in der durch die hellen glänzenden und knallenden Funken charakterisirten Weise erfolgen, electrische Schwingungen der verschiedensten Schwingungsdauer entstehen. Unsere Beobachtungen haben sie in einem Intervall von vier Octaven nachgewiesen, doch umfasst das gewiss nicht alle im Draht vorhandenen Schwingungen, vielmehr wird man durch Steigerung der Dimensionen der secundären Kreise die obere Grenze der nachweisbaren Wellenlängen noch hinausschieben können. Die untere Grenze wird sich wohl weniger leicht mit der benutzten Methode noch beträchtlich erweitern lassen, da, wie schon gesagt, bei Anwendung sehr kleiner secundärer Kreise die in ihnen bewegten Electricitätsmengen so klein und die Funken so schwach werden, dass eine Feststellung von Maximal- und Minimalintensitäten derselben nur mit Mühe gelingt.

Unter all den Partialschwingungen endlich, deren nach dem obigen ein primärer Leiter fähig ist, gibt es eine ausgezeichnete, welche in dem mit ihr in „Resonanz“ befindlichen secundären Kreise das Maximum der Funkenintensität liefert, die wir deshalb im ersten Theile die Hauptschwingung genannt haben und deren dort für die grösseren Leiter *A* und *B* gemessene Wellenlänge sich genähert aus den Dimensionen der Leiter berechnen lässt.

Der Einfluss des umgebenden Mittels auf die Wellen im Draht.

Nach Hrn. Hertz's¹⁾ Versuchen gehen die electricen Bewegungen der sehr schnellen Schwingungen wesentlich an der Oberfläche des Drahtes vor sich und dringen kaum in das Innere des Metalls ein. Es ist somit zu erwarten, dass eine Aenderung des Mediums, in dem die electricen Bewegungen stattfinden, diese modificiren wird und es ist dies durch Hrn. Hertz's Nachweis der Brechung electricer Schwingungen in einer Art schon bewiesen.

Die Methode der Abzweigung gab nun ein Mittel an die Hand, in bequemer Art zu untersuchen, in welcher Weise die Wellenlänge der Schwingungen sich mit dem Medium ändert. Zu dem Zweck wurde eine Rinne von Zinkblech 8 m lang, 7 cm breit, 4 cm hoch und oben offen hergestellt, die in der Mitte durch eine Zinkwand der Länge nach in zwei Abtheilungen getheilt war. Durch jede Abtheilung führte man isolirt einen der vom Funkenmikrometer ausgehenden Abzweigungsdrähte. Die ganze Rinne wurde mit einer isolirenden Flüssigkeit gefüllt, sodass die Drähte ganz von ihr umgeben waren und dann verschob man den kurzen, isolirten Brückendraht auf ihnen, bis der Funken im Mikrometer ein Maximum erreichte. Dabei ging der Brückendraht zum Theil freilich nicht durch die isolirende Flüssigkeit, da aber das Funkenmaximum stets dann auftrat, wenn die Brücke um die Länge einer stehenden Welle für den in die Flüssigkeit tauchenden Draht verschoben wurde, so maass man am Funkenmikrometer in der That, kurz zu sagen, die Wellenlänge in der Flüssigkeit. Vor Füllung der Rinne hatte man sich überzeugt, dass die Wellenlänge für die Abzweigungsdrähte in Luft nicht durch die umgebende Metallmasse der Rinne geändert wurde.

Als isolirende Flüssigkeiten benutzte man Alkohol, Ricinusöl und Petroleum. Im ersteren liessen sich überhaupt keine Wellenlängen messen, wahrscheinlich weil er zu gut leitete. Für Ricinusöl war die Bestimmung von λ auch sehr unsicher und ergab etwa $\lambda_A = 1,4$ m für den primären Lei-

1) H. Hertz, Wied. Ann. 37. p. 395. 1889.

ter A , sodass sich die Wellenlänge in Luft zu der in Ricinusöl wie 2,9 zu 1,4 verhielt; doch ist dieser Werth jedenfalls sehr ungenau. Besser gelangen die Versuche mit Petroleum. Hier liessen sich beide primäre Leiter A und B verwenden. Es fanden sich $\lambda_A = 2,0$ m; $\lambda_B = 1,0$ m. Man hat folglich:

für den primären Leiter A :

$$\frac{\text{Wellenlänge in Luft}}{\text{Wellenlänge in Petroleum}} = \frac{2,9}{2,0} = 1,45,$$

für den primären Leiter B :

$$\frac{\text{Wellenlänge in Luft}}{\text{Wellenlänge in Petroleum}} = \frac{1,4}{1,0} = 1,40,$$

welche Zahlen gut miteinander übereinstimmen.

Da das Arbeiten mit so langen Gefässen sehr unbequem war, wurde versucht die Wellenlänge statt in geraden ausgespannten Drähten in Drahtspiralen zu messen, die als Abzweigungen an dem Funkenmikrometer angebracht wurden. Zwei Messingdrähte von je 9,9 m Länge wurden zu zwei Spiralen mit je 110 Windungen gerollt und diese isolirt in einen grösseren Zinkkasten gelegt. Ein starkes Messingblech, zwischen zwei Windungen jeder Spirale eingeklemmt, verband beide und wurde wieder so lange verschoben, bis Funkenmaxima im Mikrometer auftraten. Bei Anwendung des primären Leiters A , resp. B erhielt man als der Wellenlänge ihrer Hauptschwingungen entsprechend in Luft $\lambda_A = 45$ Windungen, $\lambda_B = 20$ Windungen. In Petroleum ergab sich $\lambda_A = 35$, $\lambda_B = 14$ Windungen. Demnach mit Spiralen bestimmt ist:

für den primären Leiter A :

$$\frac{\text{Wellenlänge in Luft}}{\text{Wellenlänge in Petroleum}} = \frac{45}{35} = 1,3,$$

für den primären Leiter B :

$$\frac{\text{Wellenlänge in Luft}}{\text{Wellenlänge in Petroleum}} = \frac{20}{14} = 1,4.$$

Diese Quotienten, welche in gewissem Sinne das Brechungsverhältniss der electrischen Wellen für Petroleum, be-

zogen auf das von Luft als Einheit, angegeben, haben fast dieselbe Grösse wie der optische Brechungsquotient, der für unser Petroleum mit dem Abbe'schen Totalreflectometer und für die *D* Linie zu 1,437 bestimmt wurde.

Für Ricinusöl erhielt man (wieder nur wenig sicher) mit den Spiralen und dem primären Leiter *A* als Verhältniss der Wellenlängen in Luft und Oel 45:27, d. h. 1,7, während der optische Brechungsquotient 1,533 war. Es findet hier wenigstens die Abweichung beider Quotienten gegen die Quotienten für Petroleum in demselben Sinne statt. Freilich pflanzen sich nach den Versuchen des Hrn. Hertz¹⁾ die electricischen Wellen in einem Drahte bedeutend langsamer als in der freien Luft fort und wir können deshalb nur im uneigentlichen Sinne bei unseren Versuchen von Wellenlängen in Luft, resp. Petroleum etc. reden, vielmehr muss es genauer heissen, Wellen in von Luft, resp. Petroleum etc. umgebenem Draht. Es ist deshalb auch die Bedeutung, welche die Uebereinstimmung der Brechungsquotienten für electricische und optische Wellen hat, noch nicht klar und es muss vor allem späteren Versuchen überlassen bleiben, zu zeigen, ob diese Uebereinstimmung für Petroleum nur eine zufällige ist, oder ob sie sich allgemein für Isolatoren ergibt. Jedenfalls aber zeigen die Versuche wieder, wie gering oder gar nicht vorhanden, der Einfluss des Stoffes des Leiters ist, in dem sich die electricischen Wellen fortpflanzen (denn ob die Drähte aus Eisen, Nickel, Kupfer, ob dick oder dünn, war für die Wellenlänge gleichgültig) und wie bedeutend und ausschlaggebend die Natur des die Leiter umgebenden Mediums ist.

Fassen wir die Resultate der Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1) Eine bestimmte, durch die Art des Funkens erkennbare Art der Entladung eines Inductoriums erzeugt electricische Schwingungen der verschiedensten Wellenlänge, die sich über ein Intervall von vielen Octaven erstrecken.

2) Unter allen diesen Schwingungen befindet sich eine von den Dimensionen der Leitersysteme, zwischen denen die

1) H. Hertz, Wied. Ann. 34. p. 566. 1888.

Oscillationen stattfinden, abhängige Schwingung von grösster Intensität, deren Wellenlänge sich durch die Methode der Abzweigung für grössere Leitersysteme leicht bestimmen lässt.

3) Die electrischen Wellen in oder besser auf einem Drahte ändern ihre Länge, wenn sich das den Draht umgebende Medium ändert, z. B. das Medium 2 an die Stelle von 1 tritt und zwar vielleicht so wie optische Wellen ihre Länge ändern, wenn sie aus dem Medium 1 in das Medium 2 gelangen.

Tübingen. Phys. Inst., August 1890.

V. Ueber Tropfelectroden; von Ferdinand Braun.

I. Wenn ein electricischer Strom aus verdünnter Schwefelsäure in Quecksilber austritt, so erfolgt eine Bewegung des Quecksilbers im Sinne einer Zunahme der Capillarconstante. Bringt man dieselbe Bewegung durch mechanische Kräfte hervor, so entsteht ein Strom, welcher gleichfalls aus der Flüssigkeit in das Quecksilber austritt. Die electrocapillare Bewegung und der electrocapillare Strom sind daher nicht zu einander reciprok — sonst müsste die Stromrichtung die umgekehrte sein. Reciprok dagegen ist zur Bewegung die electricische Ladung, welche die capillare Fläche durch Bewegung annimmt (und welche man als die durch den Strom hervorgebrachte Polarisation betrachten könnte), wie dies Lippmann ausführlich gezeigt hat. — Die durch v. Helmholtz aufgestellte Theorie der Erscheinungen geht von der Anschauung aus, dass die electricische Doppelschicht an der capillaren Grenzfläche durch electrostatische Kräfte eine ähnliche Wirkung — Oberflächenspannung und Normaldruck — hervorruft, wie dies nach den gebräuchlichen Theorien der Capillarität durch die zwischen den Flüssigkeitstheilchen wirkenden Molecularkräfte geschieht. Da die electricischen Kräfte wesentlich wie eine moleculare Abstossung wirken, so muss die „natürliche“ electricische Belegung wie eine Verkleinerung der Capillarconstante die Erscheinungen beeinflussen. Lässt sich die Doppelschicht beseitigen, so wächst daher die Capillarconstante und erreicht ihren Maximalwerth, wenn das Moment der Doppelschicht gleich Null geworden ist. Ist dies der Fall, so gibt auch eine Oberflächenänderung des Quecksilbers keine electricische Störung mehr (Tropfstrom). Dieser Helmholtz'sche Satz ist irrthümlicher Weise öfters so aufgefasst worden, als ob man aus dem Ausbleiben eines Tropfstromes auf die Gleichheit des Potentials zwischen Quecksilber und Flüssigkeit schliessen könne, während er

nur zum Schlusse berechtigt, dass das Moment der Doppelschicht bei Stromdurchgang constant bleibt.

Man mag nun die Erscheinungen auffassen im Anschluss an die Lippmann'sche und Helmholtz'sche Theorie, oder nach der früheren Vorstellung, dass electrolytisch ausgeschiedene Stoffe die Ursache der mechanischen Bewegung seien, man kommt von beiden Standpunkten aus zu dem Schlusse, dass eine unpolarisirbare flüssige Electrode keine electrocapillare Bewegung und auch keinen Tropfstrom geben kann. Diese Bedingungen lassen sich leicht herstellen, wenn man z. B. etwas Zink in Quecksilber auflöst und dann in einer Zinksalzlösung tropfen lässt. Vor einiger Zeit habe ich eine Anzahl Versuche, welche auch das erwartete Resultat ergaben, mehr zu meiner eigenen Orientirung angestellt. In dem mir erst kürzlich zugegangenen Aprilheft der *Ann. de chim. et de phys.*¹⁾ theilt Hr. Pellat ähnliche Beobachtungen mit. Er zieht aus denselben einen Schluss, dem ich nicht zustimmen kann. Dies gibt mir Veranlassung, von meinen Versuchen, welche über die des Hrn. Pellat noch etwas hinausgehen, einiges mitzutheilen.

Löst man kleine Quantitäten Zink oder Kupfer oder Cadmium in Quecksilber auf, so erhält man Lösungen, welche an Fluidität dem reinen Quecksilber nicht nachstehen und welche in den Salzlösungen der betreffenden Metalle, wie natürlich, unpolarisirbar sind. Lässt man dieselben in den zugehörigen Lösungen tropfen, so entsteht kein in Betracht kommender Strom. Dazu genügen schon minimale Mengen fremder Metalle; z. B. hatte ich versucht, auf directem Wege Kupfer in Quecksilber zu lösen; das Amalgam gab auch wirklich in Kupfervitriollösung nur 1 Scalenth. Tropfstrom, während reines Quecksilber 25 Scalenth. zeigte. Um den Kupfergehalt beurtheilen zu können, schüttelte ich eine Portion des Amalgames mit Quecksilbernitratlösung längere Zeit aus, konnte aber in der Flüssigkeit kein Kupfer nachweisen, sodass ich anfang zu glauben, es möchte überhaupt Kupfer aus dem Amalgam auf diesem Wege nicht zu entfernen sein. Ich überzeugte mich aber durch Zusatz von Spuren eines

1) Pellat, *Ann. de chim. et de phys.* (6) 19. p. 556. 1890.

auf electrolytischem Wege hergestellten Amalgames, dass nach kurzem Schütteln Kupfer in der Quecksilbersalzlösung nachweisbar war.

Als Amalgame von bekannter Zusammensetzung wurden benutzt Kupfer- und Zinkamalgam ca. 0,1 Proc., Cadmiumamalgam ca. 0,18 Proc. Metall enthaltend; dieselben aber auch öfters auf $\frac{1}{5}$ verdünnt, ohne wesentliche Aenderung in den Erscheinungen. Der Tropfstrom ist, wie dies auch Hr. Pellat fand, sehr klein; z. B. gab:

$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid$	Zn amalgam ruhend	0,0094 Volt	1 ^{te} am Electrom.
$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid$	„ tropfend	0,014 bis 0,019 Volt	1,5 „ „
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid$	Cu amalgam ruhend	0,020 „	2,2 „ „
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid$	„ tropfend	0,010 „	1,2 „ „
$\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 \mid$	Cd amalgam ruhend	0,0917 „	10,3 „ „
$\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 \mid$	„ tropfend	—	10,1 „ „
$\text{Cd} \mid \text{CdJ}_2(6\%) \mid$	„ ruhend	—	9 „ „
$\text{Cd} \mid \text{CdJ}_2(6\%) \mid$	„ tropfend	—	9 „ „

Das Electrometer gab für 1 Lat-Clark 160 bis 190 Scalenth. an.

Die Cadmiumamalgame geben je nach ihrer Concentration, wie schon von Lindeck¹⁾ beobachtet, ziemlich erhebliche Potentialdifferenzen in derselben Salzlösung. Ist eine solche zwischen dem oberen und unteren Amalgam des Tropfapparates vorhanden, so ändert sich dieselbe aber nicht, sobald man das Tropfen einleitet; dies fand ich sowohl für die Lösung des Cadmiumjodids in Wasser, wie in Amylalkohol.

Hr. Pellat zieht den Schluss, dass ein Metall gegen die Lösung eines seiner Salze keine Potentialdifferenz zeige. Die an den Polen eines Daniell beobachtete Potentialdifferenz z. B. rühre daher nur von der Potentialdifferenz der Metalle und der Lösungen untereinander. Man hätte damit eine bequeme Methode, die electriche Erregung von Metallen gegeneinander zu bestimmen. Doch kann ich diesen Satz nicht zugeben. Ohne auf die Begründung des Hrn. Pellat näher einzugehen, spricht gegen ihn das Folgende: Bekanntlich

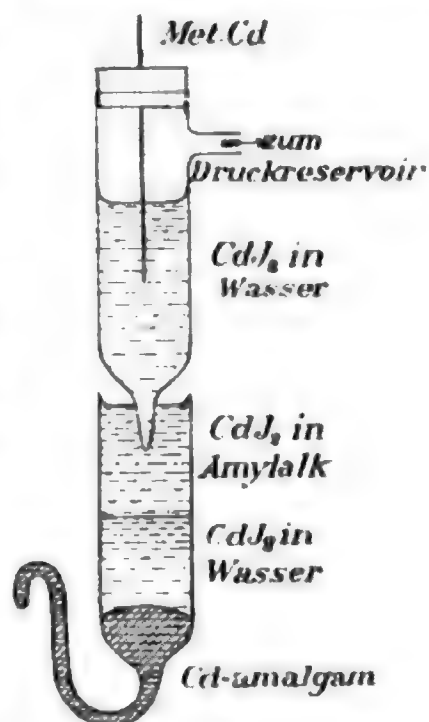
1) Lindeck, Wied. Ann. 35. p. 311. 1888.

geben auch Combinationen vom Typus $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{ZnCl}_2 | \text{Zn}$ oder $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 \text{ conc.} | \text{ZnSO}_4 \text{ verd.} | \text{Zn}$ electromotorische Kräfte. Diese müsste nach Hrn. Pellat's Auffassung dann nur der electricen Differenz der beiden Lösungen entsprechen. Man sieht aber nicht ein, warum sich eine unpolarisirbare Salzlösung anders verhalten soll wie ein flüssiges unpolarisirtbares Amalgam, warum also nicht auch zwischen den Lösungen die Potentialdifferenz gleich Null sein müsste. Dann würden aber die Ströme solcher Combinationen unerklärlich sein. Verwendet man Salzlösungen, die sich nicht miteinander mischen, so lässt sich dieser Schluss direct prüfen; z. B. ist die folgende Zusammenstellung verwendbar:

$\text{Cd amalgam} | \text{CdJ}_2 \text{ in } \text{H}_2\text{O} | \text{CdJ}_2 \text{ in Amylalkohol} | \text{Cd amalgam}.$

Sie besteht nur aus flüssigen Bestandtheilen, welche sämmtlich miteinander eine scharfe Grenze geben, sodass man jeden in den anderen kann tropfen lassen. Dabei hat die Kette eine electriche Kraft von nahezu 0,1 Volt. — Nach Hrn. Pellat's Auffassung könnte die Potentialdifferenz, welche obige Kette zeigt, daher nur noch an der Contactstelle der beiden Salzlösungen liegen. Lässt man aber die eine derselben in die andere tropfen, so zeigt sich kein Tropfstrom, z. B. gab die nebenstehende Anordnung 11,5 Scalenth. Ablenkung am Electrometer, so lange die Lösung nicht tropfte. Wurde sie nur mit einem bis zu 2 Atmosphären gehenden Ueberdruck aus der feinen Oeffnung herausgepresst, so zeigte das Electrometer die gleiche Ablenkung, mit höchstens 0,3 oder 0,5 Scalenth. Schwankung.

Eine ähnliche Kette ist $\text{Au} | \text{AuCl}_3 \text{H in } \text{H}_2\text{O} | \text{AuCl}_3 \text{H in Nitrobenzol} | \text{Au}.$ Die beiden Salzlösungen geben für eine kurze Zeit auch eine scharfe Grenze; allmählich wird dieselbe aber (wenigstens solange noch Diffusion des Salzes zum Wasser stattfindet) milchig durch Nitrobenzol, welches mit dem Goldchlorid gleichzeitig aus der Lösung hinausgeführt wird und



sich voraussichtlich im Wasser ausscheidet in dem Maasse, in welchem das Salz aus ihm diffundirt.¹⁾ Auch diese Lösungen geben, wie ich mich vor längerer Zeit gelegentlich überzeugte, keinen Tropfstrom. Der entsprechende Versuch mit Goldamalgam lässt sich wohl nicht ausführen, weil das Quecksilber sofort Gold aus der Lösung ausfallen würde. Doch wird man nicht bezweifeln, dass, wären nicht diese chemischen Bedingungen seiner Ausführbarkeit hindernd, auch Goldamalgam in Goldlösungen keinen Tropfstrom gäbe. Es lässt sich sicherlich noch eine ganze Reihe anderer ähnlicher Combinationen finden, welche gegen Hrn. Pellat's Satz sprechen.

II. Hr. Lippmann hat, von der Annahme ausgehend, dass Veränderungen in der Grösse einer Quecksilberelectrode electriche Strömungen im Gefolge haben, die Grösse der dabei auftretenden Electricitätsmenge aus dem Princip der Erhaltung der Energie und dem der Electricität berechnet. Die folgenden einfachen Rechnungen bieten daher nichts wesentlich Neues; ich darf sie aber vielleicht mittheilen, weil sie durchsichtiger wie die allgemeineren Operationen Lippmann's die Nothwendigkeit des Tropfstroms darthun und bestimmter zeigen, wo eigentlich sein Ursprung zu suchen ist. Die Folgerungen scheinen mir zur Klärung eines vielfach discutirten Punktes beitragen zu können.²⁾

Die beiden folgenden Thatsachen werden nicht bestritten: 1) Wird eine Quecksilberfläche als Kathode polarisirt, so ändert sich die Capillarconstante. 2) Man muss zu dem Ende der Quecksilberfläche eine gewisse Electricitätsmenge zuführen. Dass dieselbe nicht einfach *hindurchgeführt* wird, muss man zugeben, weil man von der polarisirten Fläche die als Polarisationsstrom bezeichnete Electricitätsmenge

1) Diese Beobachtung beweist, dass bei der Diffusion im Allgemeinen nicht nur das Salz wandert. Es wandert vielmehr mit ihm auch das Lösungsmittel.

2) Vgl. die Discussionen zwischen den Herren Ostwald, Exner und Tuma, J. Brown in der Zeitschr. für phys. Chem. 3. p. 354. 1889; 4. p. 570. 1889. Rep. der Phys. 25. p. 142. 597. 1889; 26. p. 91. 1890. Phil. Mag. 28. p. 384. 1889.

wieder erhalten kann. Wie man sich das Ansammeln der Electricitätsmenge vorstellen will (etwa enthalten in abgeschiedenen Ionen), bleibt unbestimmt. Ich will diese Electricitätsmenge setzen als (1) $E = (V_1 - V_0) O \cdot \gamma$, wo $V_1 - V_0$ die Potentialänderung der Quecksilberfläche, O deren Oberfläche, γ eine Constante bedeutet. Diese Gleichung darf innerhalb eines gewissen Gebietes jedenfalls benutzt werden. Was man sich unter γ vorstellen will, ist gleichgültig; sie wird gewöhnlich als Capacität der Flächeneinheit bezeichnet. Statt $V_1 - V_0$ soll stets V_1 geschrieben werden, d. h. das Potential der polarisirten Quecksilberfläche gegen eine nicht polarisirte, in der gleichen Flüssigkeit befindliche gerechnet werden (wie z. B. bei der Fuchs'schen Methode der Polarisationsbestimmung). Die Schlüsse sind übrigens unabhängig von dem angenommenen speciellen Ausdruck für E , im Wesentlichen auch von der Form für T , welche ich benutze.

Es sei T die Oberflächenspannung für das Potential V ; T_0 für $V = 0$. Dann ist $T = T_0 + f(V)$, wobei $f(V) = 0$ wird für $V = 0$ und T , wie Hr. Lippmann zuerst gezeigt hat, einen Maximalwerth T_m erreicht für $V = V_m$, um dann wieder abzufallen. Im aufsteigenden Aste der Curve kann man nahezu T als lineare Function von V ansehen und setzen:

$$T = T_0 + \frac{T_m - T_0}{V_m} V.$$

Nach Hrn. Quincke's Messungen ist für Hg|verd. Schwefelsäure etwa:

$$T_0 = 35 [\text{Mrgew/Mill}] = 35 \cdot 9,81 [\text{GS}^{-2}] = 343 [\text{GS}^{-2}].$$

V_m ist nach Hrn. Lippmann ungefähr = 1 Volt, $T_m = 1,47 T_0$; daher:

$$T = T_0 + 0,47 \cdot 34,3 [\text{GS}^{-2}/\text{Volt}]. \quad T = T_0 + \frac{\partial T}{\partial V} V.$$

Man kann gegen Hrn. Lippmann's Bestimmungen einen Einwand erheben; wenn ein Strom von geringer electromotorischer Kraft, welcher durch eine grosse Fläche eintritt und an einer kleinen Quecksilberkathode austritt, durch die Polarisation compensirt wird, so nimmt Lippmann an,

dass der Potentialsprung bis auf eine zu vernachlässigende Grösse an der kleinen Fläche liege. Es wäre gewiss sicherer, die Potentialdifferenz gegen eine stromfreie Quecksilberfläche zu messen. Doch zeigen unsere sonstigen Erfahrungen, wenn sie auch der thermochemischen Erklärung noch immer Schwierigkeiten bieten, dass dadurch kein wesentlicher Fehler entstehen kann.

Ändert man die Oberflächengrösse von O_1 auf O_2 , so wird dabei eine Arbeit geleistet $\int_{O_1}^{O_2} T dO$. Diese Arbeit soll im Folgenden für zwei verschiedene Fälle benutzt werden:

a) man lässt V constant; Arbeit $= T(O_2 - O_1)$ (2a)

b) " " E " ; " $= \int_{O_1}^{O_2} T dO$, wo

$$\int T dO = T_0(O_2 - O_1) + \frac{\partial T}{\partial V} V_1 O_1 \log \frac{O_2}{O_1}. \quad (2b)$$

V_1 bezeichnet das Potential der Oberfläche O_1 .

Es sollen nun die Arbeiten für bestimmte endliche Änderungen eines polarisirten Quecksilbertropfens berechnet werden, indem man verschiedene Wege einschlägt.

a) Man lade bei O_1 von Null auf V_1 und bringe dann O_1 bei constant gehaltenem V_1 auf O_2 . Die Arbeiten sind

α) Electriche Ladungsarbeit $\frac{1}{2} E_1 V_1$;

β) Capillar-mechanische Arbeit nach (2a);

γ) Indem sich O_1 auf O_2 vergrössert, muss eine Electricitätsmenge $(E_2 - E_1)$ zugeführt werden mit dem Arbeitsaufwande $\frac{1}{2} V_1 (E_2 - E_1)$.

Daher sind die sämtlichen Arbeiten:

$$(a) = \frac{1}{2} E_1 V_1 + T_0(O_2 - O_1) + \frac{\partial T}{\partial V} V_1 (O_2 - O_1) + \frac{1}{2} V_1 (E_2 - E_1)$$

b) Man bringe, während $V = 0$ ist, O_1 auf O_2 und lade dann mit V_1 . Man hat:

α) Capillar-mechanische Arbeit $T_0(O_2 - O_1)$;

β) Electriche Ladungsarbeit $\frac{1}{2} E_2 V_1$.

Daher die gesammte Arbeit

$$(b) = T_0(O_2 - O_1) + \frac{1}{2} E_2 V_1$$

Setzt man (a) = (b), so fallen die electriche Arbeiten

für sich fort, und man wird auf die den Thatsachen widersprechende Bedingung

$$\frac{\partial T}{\partial V} V_1 (O_2 - O_1) = 0$$

geführt; d. h. es muss auf einem der Wege ausser den aus den Annahmen gefolgerten Arbeiten noch eine Arbeit L vorhanden sein, wo

$$L = - \frac{\partial T}{\partial V} V_1 (O_2 - O_1)$$

ist. Diese Arbeit kann sich nur auf die Fläche vom Potential V_1 beziehen (daher das gleich eingeführte negative Zeichen); sie kann ferner, da an der Gültigkeit des Ausdrucks für die capillaren Arbeiten kein Zweifel sein kann, nur eine electriche Arbeit darstellen. Denkt man sich, diese electriche Arbeit werde benutzt, um eine Electricitätsmenge η vom Potential V_1 auf das Potential Null überzuführen, so wäre

$$L = \eta V_1 = - \frac{\partial T}{\partial V} V_1 (O_2 - O_1), \text{ oder:}$$

$$(3) \quad \eta = - \frac{\partial T}{\partial V} (O_2 - O_1),$$

d. h. es entsteht bei der Oberflächenänderung $\Omega = O_2 - O_1$ eine durch Gl. (3) gegebene Electricitätsmenge, unabhängig vom Potential der Fläche, d. h. auch auf einer nicht polarisirten Electrode. Das ist die vom Tropfstrom erzeugte Electricitätsmenge. —

Noch in einer anderen Weise kann man sich von der Nothwendigkeit eines Tropfstroms überzeugen, freilich mit Benutzung der Gl. (1). Nämlich:

c) Man lade bei der Oberflächengrösse O_1 von Null auf V_1 , verändere bei constanter Electricitätsmenge die Oberfläche in O_2 und bringe dann wieder auf das Potential V_1 . Dann hat man:

α) Electriche Ladungsarbeit $\frac{1}{2} E_1 V_1$;

β) Capillare Arbeit nach Gl. (2_b).

γ) Die Electricität ist auf Potential V_2 gegangen, die electriche Energie also auf $\frac{1}{2} E_1 V_2$.

δ) Das Potential geht auf V_1 und die Electricitätsmenge auf E_2 , die electriche Energie also auf $\frac{1}{2} E_2 V_1$.

Sämmtliche zugeführte Arbeiten sind daher

$$(c) = \frac{1}{2} E_1 V_1 + T_0(O_2 - O_1) + \frac{\partial T}{\partial V} V_1 O_1 \log \frac{O_2}{O_1} - \frac{1}{2} E_1 V_2 + \frac{1}{2} E_2 V_1.$$

Setzt man (c) = (b), so kommt:

$$\frac{1}{2} E_1 (V_1 - V_2) = - \frac{\partial T}{\partial V} V_1 O_1 \log \frac{O_2}{O_1},$$

oder wegen (1):

$$V_1 \frac{O_2 - O_1}{O_2} = - \frac{\partial T}{\partial V} \cdot \frac{1}{\gamma} \log \frac{O_2}{O_1}.$$

Diese Gl. kann offenbar nicht für jedes beliebige O_2/O_1 erfüllt sein; man muss also auch hier annehmen, dass noch auf dem einen oder auf beiden Wegen eine nicht in Rechnung gesetzte Arbeit hinzukomme. Die Gl. ist in Uebereinstimmung mit (3), wenn man in letzterer V der Bedingung $E = \text{Const}$ entsprechend sich ändern lässt. —

Die Grösse $-\partial T/\partial V$ hat Lippmann die Capacität der Flächeneinheit für constantes Potential genannt; er hat gezeigt, dass sie diese Bedeutung hat für jede beliebige functionelle Abhängigkeit des T von V . Lässt man die Oberfläche bei constantem Potential V von Null bis O wachsen, so fliesst ihr die Electricitätsmenge $E = -(\partial T/\partial V)O$ zu. Nimmt man nach (1) an $E = \gamma VO$, wo $dE = \gamma O dV$ ($O = \text{Const}$), so folgt $\gamma = (1/O)(\partial E/\partial V) = -(\partial^2 T/\partial V^2)$, in Uebereinstimmung mit Hrn. Lippmann's Relationen.

Der Tropfstrom unterscheidet sich von einer Reihe anderer Vorgänge, bei denen Electricität entsteht, z. B. der Induction dadurch, dass bei letzterer die gesammte electromotorische Kraft, welche einer gewissen Aenderung entspricht, constant ist, beim Tropfstrom dagegen die Electricitätsmenge. Bei ersterer hängt daher die bewegte Electricitätsmenge, beim Tropfstrom das erzeugte Potential von den weiteren Versuchsbedingungen ab. Denkt man, eine sich vergrössernde Quecksilberoberfläche lade einen Körper von endlicher Capacität, so wird das Potential nur so lange steigen können, bis $\partial T/\partial V = 0$ ist, weil dann keine Electricität mehr nachfliesst; d. h. die oberste Grenze der electrischen Kraft des Tropfstroms ist gleich derjenigen electro-

motorischen Kraft, welche das Maximum der Capillarconstante hervorruft.¹⁾

Nimmt man mit Herrn von Helmholtz an, dass für $\partial T / \partial V = 0$ die natürliche electrische Doppelschicht durch diejenige der Polarisirung neutralisirt ist, so folgt daraus nun auch ohne weitere Hypothesen, dass die electromotorische Kraft des Tropfstroms die natürliche Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Flüssigkeit misst, und es ergibt sich so die Berechtigung der von Ostwald benutzten und vielfach angezweifelte Methode. — Hr. von Helmholtz hat diesen Satz in der Form ausgesprochen, dass wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Electrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Electrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Er hat aber dabei angenommen, dass wenigstens „unter den bisher eingehaltenen Bedingungen der Versuche, Quecksilber in Berührung mit electrolytischer Flüssigkeit sich nur langsam positiv gegen die Flüssigkeit ladet“. Diese Annahme scheint mir aber gar nicht nöthig zu sein. Man kommt zum gleichen Resultat, wenn man sich vorstellt, das rasche Abtropfen habe nicht den Zweck, die vollständige Ausbildung der Doppelschicht zu verhindern, sondern nur zu bewirken, dass die entwickelten Electricitätsmengen, auch wenn sie gleichzeitig zu sonstigen Ladungen, event. sogar zu dauerndem Strom verwendet werden, doch möglichst denjenigen Zustand der Tropffläche herbeiführen, wo $\partial T / \partial V = 0$ ist und daher die electromotorische Kraft ihren Maximalwerth erreicht. — Würde man die Tropfelectrode in einen Stromkreis schalten und so auf constantem Potential φ halten, so würde eine mit der Flüssigkeit — wie bei der Fuchs'schen Methode — verbundene stromlose Quecksilberfläche gegen die Tropfelectrode nicht etwa die Potentialdifferenz der natürlichen Belegung zeigen, wie es sein müsste, hätte der Satz in der obigen Form allgemeine Geltung, sondern die Differenz $p + t + \text{Flüssigkeit} / \text{Hg}$, wenn p die electromotorische Kraft der Polarisirung, t die des Tropfstroms bedeutet. Nur für $p = -t$ hat Flüssigkeit und Tropfelectrode glei-

1) Vgl. A. König, Wied. Ann. 16. p. 35. 1882.

ches Potential; p ist dann der Potentialsprung Hg/Flüssigkeit.

Alle hier gezogenen Schlüsse verlieren ihre Gültigkeit, sobald die Fläche unpolarisierbar ist; $\partial T/\partial V$ hat dann keine Bedeutung mehr, weil es überhaupt unmöglich wird, einen von Null verschiedenen Werth für dV herzustellen.

III. Die obigen Betrachtungen zeigen die Nothwendigkeit des Tropfstromes, sie geben aber keinen Aufschluss über seine Entstehungsweise. Geht man darauf ein, so lässt sich Folgendes sagen: 1) Da weder die capillaren Arbeiten, noch die Arbeiten der von aussen zugeführten electrischen Ladungen zur Erklärung ausreichen, sondern eine weitere electrische Arbeit L angenommen werden muss, so liegt die Deutung derselben als eine Dehnungsarbeit electrischer, nicht durch äussere Ladung hinzugefügter Schichten nahe; dies ist die v. Helmholtz'sche Auffassug. 2) Alle diejenigen Momente müssen ohne Belang sein, welche umgekehrt die Oberflächenspannung als Function der Polarisation nicht beeinflussen. Man hat sich gefragt¹⁾, ob der in Wasser gelöste Sauerstoff nicht die Tropfströme erklären könne und ob in ganz luftfreiem Wasser dieselben nicht vielleicht vollständig aufhören würden. Wenn man aber nicht bezweifelt, dass auch in ganz luftfreiem Wasser noch Polarisation und Aenderung der Capillarconstante eintritt, so muss man auch schliessen, dass in ihm ein Tropfstrom entsteht.

Gibt man in consequenter Anwendung des Faraday'schen Gesetzes eine Wasserstoffabscheidung durch jeden dem Tropfen zugeführten Strom zu, so scheint es mir nur folgerichtig — wenn auch nicht direct bewiesen — anzunehmen, dass die reciproke Erscheinung gleichfalls darauf beruhe. Von diesem Standpunkte aus wird man sich auch vorstellen müssen, dass die Bildung neuer Oberflächenschichten von electrolytischen Processen begleitet ist. Wenn also z. B. Zinkamalgame positiv electrisch wäre gegen ZnSO_4 -Lösung, so müsste eine neu entstehende Grenzfläche des Amalgams

1) Vgl. Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 161. 1874. v. Helmholtz, Abhandl. 1. p. 935.

sich mit Zink belegen, während die Gruppe SO_4 in der Flüssigkeit bleibt. Wir beobachten am Electrometer das durch diese „Polarisation“ geänderte Potential, nicht den Ladungsstrom selber. Aendern sich, wie im vorliegenden Falle, die Potentiale auf dem Amalgam und der Flüssigkeit nicht dauernd, so zeigt das Electrometer trotz dieser inneren Strömungen keine Schwankung an. Die Verhältnisse sind ebenso, als wenn die Pole einer galvanischen Kette durch einen Widerstand r mit den Platten eines Condensators, diese wieder durch einen Widerstand ρ mit den Quadranten eines Electrometers verbunden wären. Aendert man die Capacität des Condensators, so fließt Electricität durch die Widerstände r und ρ und zwar nach dem umgekehrten Verhältnisse von r und ρ (falls nicht die Capacität des Electrometers gegen jede endliche Grösse verschwindet). Der Widerstand r hat hier moleculare Dimensionen, ρ ist stets eine endliche Grösse. Das Electrometer zeigt daher nichts an. Einen Ausschlag gibt es nur, wenn durch die direct nicht beobachtbaren Ströme eine Polarisation und durch diese eine Ladung entsteht (ähnlich, wie auch nicht der beobachtete Strom, sondern die Ladung, welche ihn wie einen Polarisationsstrom erscheinen lässt, reciprok ist zur electrocapillaren Bewegung, vgl. p. 448).

Nach dieser Anschauung müsste auch Quecksilber, welches in eine Salzlösung eintropft, eine chemische Zersetzung bewirken, z. B. Zn, Cu etc. aus der Lösung an seiner Oberfläche abscheiden. Unter meinen Beobachtungen habe ich keine gefunden, welche dieser Vorstellung widerspräche; z. B. gab:

Zn	ZnSO_4	Hg ruhend	142 [°]	
„	„	Hg tropfend	69	
Cu	CuSO_4	Hg ruhend	29	0,269 V.
„	„	Hg tropfend	2	0,018 „
Cd	CdSO_4	Hg ruhend	110	0,978 „
„	„	Hg tropfend	42	0,374 „

Man kann diese Zahlen immer so auffassen, als ob das tropfende Quecksilber in seinem electrischen Verhalten dem des reinen Metalles näher komme (es aber nicht ganz erreicht)

d. h. sich mit einer Schicht des Metalles bekleide. Auch andere Beobachtungen fügen sich dieser Auffassung; tropft z. B. Hg in KJ-Lösung und fügt man der Lösung in der Nähe der Tropfelectrode eine Spur freies Jod hinzu, so fällt die electromotorische Kraft des Tropfstromes, als ob das gebildete Kaliumamalgam durch das freie Jod depolarisirt werde (aber auch, wie natürlich, durch Superposition des galvanischen und des Tropfstromes erklärbar). Unterstützt wird sie auch durch die folgende Beobachtung: Hg in concentrirter NH_3 -Flüssigkeit gab gegen ruhendes einen wie gewöhnlich von der Tropfelectrode nach unten fließenden Strom von freilich überraschend geringer Kraft (1,5 Scalenth. = 0,024 Volt); an der Tropfelectrode wäre also Wasserstoffbelegung anzunehmen; Zusatz von NH_4Cl brachte den Ausschlag auf 3 Scalenth. Fügte man aber wenig Pyrogallussäure hinzu, welche bekanntlich freien Sauerstoff energisch wegnimmt, so stieg der Ausschlag auf 14 Scalenth.

Auch die Lippmann'sche Beobachtung, dass die Einstellung von Quecksilbermenisken, wenn sie mit dem ruhenden Quecksilber leitend verbunden sind, so viel schärfer erfolgen und der Randwinkel des Quecksilbers dann gleich Null wird, sprechen für die gemachte Annahme, wenn man folgenden Versuch heranzieht. Polarisirt man Quecksilber in einem einige Millimeter weiten Rohre durch Kräfte, welche sichtbare Zersetzung hervorrufen, so sieht man Folgendes: Zunächst bilden sich an der Kuppe kleine Gasbläschen; sobald die Kuppe polarisirt ist, geht der Strom zu den geschützteren Rändern und so schreitet die Gasentwicklung bis zu mehreren Millimetern längs der an dem Glasrohre anliegenden Quecksilbersäule herunter. Wenn so bei sichtbarer Zersetzung das Quecksilber von der Wand frei wird und den Randwinkel Null bekommt, so ist es wohl naturgemäss, auch umgekehrt die Beobachtung, dass der Randwinkel bei Polarisationen unterhalb des Maximalwerthes in Null übergeht, aus derselben Ursache zu erklären.¹⁾

1) Die nach Absendung meines Aufsatzes publicirten hübschen Versuche von Arons (Ber. Berl. Akad. 28. p. 969. 1890; dieses Heft p. 473) geben den directen Beweis dafür.

Von Interesse wäre es natürlich, könnte man die bei Aenderung der Quecksilberoberfläche supponirte chemische Zersetzung, auf welche wir nur indirect aus den electrischen Erscheinungen schliessen, direct nachweisen. Lässt man Quecksilber in angesäuerte KJ-Lösung tropfen, so müsste sich das Quecksilber mit K (vielleicht secundär mit H) beziehen und Jod in der Flüssigkeit bleiben. Man könnte denken, dass das Jod sich durch Lösung und Diffusion in der Flüssigkeit verbreite und so durch Stärke nachweisbar würde, umsomehr als Wasserstoff sich direct mit Jod nicht verbindet. Ein Versuch in dieser Richtung ergab auch thatsächlich schon nach wenigen Minuten unzweifelhafte Jodreaction; als jedoch die Lösung möglichst ausgekocht war und während des Versuchs ein dauernder Strom von Kohlensäure durch sie geleitet wurde, blieb die Reaction so gut wie vollkommen aus. Sie rührte also nur daher, dass der gelöste Sauerstoff durch die Quecksilbertropfen ozonisirt wurde. Auch Versuche nach ähnlichen Ueberlegungen angestellt, um in Na_2SO_4 -Lösung durch Lackmustinctur eine chemische Zersetzung zu erweisen, verliefen resultatlos. Doch sind diese negativen Ergebnisse schon aus dem Grunde nicht beweisend, als auch der gleiche Tropfstrom, nach dem seine beiden Electroden ausserhalb verbunden waren — wo also unzweifelhaft electrische Strömung vorhanden war — keine sichtbare Farbenänderung bewirkte. Die Electricitätsmengen sind eben ausserordentlich klein; es berechnet sich z. B. die durch die Bildung von 1 qcm Oberfläche erzeugte Electricitätsmenge zu $1,6 \cdot 10^{-6}$ Coulomb. Sie ist äquivalent mit $0,185 \cdot 10^{-6}$ ccm Wasserstoff und würde eine Gasschicht von $1,85 \cdot 10^{-6}$ mm Dicke liefern.

Dies wäre die Ladung, welche das Maximum der Capillarconstante herbeiführt. Denn für 1 qcm wäre erforderlich die Electricitätsmenge

$$(4) \quad E = - \int_0^{V_m} \frac{\partial^2 T}{\partial V^2} dV = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{V_m} - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_0 = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_0.$$

Für letztere Grösse ist der p. 454 angegebene Zahlenwerth eingesetzt worden.

Andererseits sind wir gezwungen, uns die Doppelschichten der electricisch geladenen Ionen als so fest miteinander verbunden zu denken, dass auch bei einem längeren Weg, den die Tropfen durch die Flüssigkeit durchfallen, keine Trennung derselben eintritt. Wäre dies nicht so, so müsste das Wiederezusammenfliessen der Tropfen gleichfalls einen Strom liefern. Die Erfahrung zeigt aber, dass es für den Tropfstrom gleichgültig ist, ob man die den Tropfenregen aufsammlende Quecksilberfläche oder eine ganz ruhige, durch ein Heberrohr mit der durchtropften Flüssigkeit verbundene Fläche als zweite Electrode zum Electrometer leitet; endlich geben die auffangende und die ruhige Fläche keinen Strom gegeneinander; d. h. die bei der Tropfenbildung geladenen Flächen depolarisiren sich während ihres Fallens nicht nachweisbar, und so stellt sich beim Verschwinden der Ladung nur wieder der natürliche electricische Zustand her. Von einer Polarisation, welche durch äussere Kräfte hervorgerufen ist und welche zeitlich von selber verschwindet, unterscheidet sie sich dadurch, dass bei letzterer die Ionen durch den Strom auf die Entfernung der Electroden voneinander gebracht werden, während hier die electricische Strömung nur moleculare Distanzen durchläuft und daher die Ionen auch nur auf ebensolche Abstände voneinander führt. Darin allein scheint mir aber auch der Unterschied zwischen beiden Polarisationsarten zu liegen.

Tübingen, Phys. Inst., Juli 1890.

VI. *Ueber den Kathodenwiderstand;* *von K. Wesendonck.*

Den bisher veröffentlichten Arbeiten vermochte Verfasser nicht mit Bestimmtheit zu entnehmen, ob ein von den Herren G. Wiedemann und Rühlmann gefundener polarer Unterschied auch noch bei electrischen Entladungen in hochverdünnten (mit Electroden versehenen) Räumen fortbesteht. Sicher aber erscheint die Entscheidung hierüber nicht ohne Interesse für die Frage, wie weit sich die Erscheinungen bei sehr weit getriebener Entleerung lediglich als eine Folge der äusserst geringen vorhandenen Gasmenge erklären lassen unter Geltung derselben Gesetze, denen die Vorgänge bei höheren Drucken gehorchen. Verfasser hat daher theils während des vergangenen Winters, theils im Sommer 1890 einige Versuche angestellt, welche die besagte Lücke wenigstens etwas ausfüllen helfen sollten.

Die beiden oben genannten Physiker, und später Hr. E. Wiedeman, haben bekanntlich gefunden, dass in Entladungsröhren die zur Einleitung einer Entladung nöthige Spannung merklich grösser ist, wenn die Anode electrirt, die Kathode dagegen abgeleitet wird, als im umgekehrten Falle. Um diesen oberhalb des sogenannten kritischen¹⁾ Druckes nachgewiesenen Satz auf seine Geltung in sehr weit evacuirten Räumen hin zu prüfen, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Gewöhnliche gläserne, mit Aluminium-electroden versehene Geisslerröhren von verschiedenen Dimensionen dienten als Entladungsgefässe, wobei für vergleichbare Versuche natürlich stets dieselbe Electrode als Kathode zu verwenden war. Zunächst wurde nun so verfahren, dass die beiden Pole der gläsernen Vacuumröhre mit denen eines Ruhmkorff'schen Funkeninductors in Verbindung standen, und zugleich mit den Electroden eines Funkenmikro-

1) Der kritische Druck ist bekanntlich derjenige, welcher dem Maximum der Leitfähigkeit entspricht.

meters¹⁾, wie Fig. 1 es angibt. A und B sind die Pole des Inductors, a und b die des Funkenmikrometers, μ und ν die

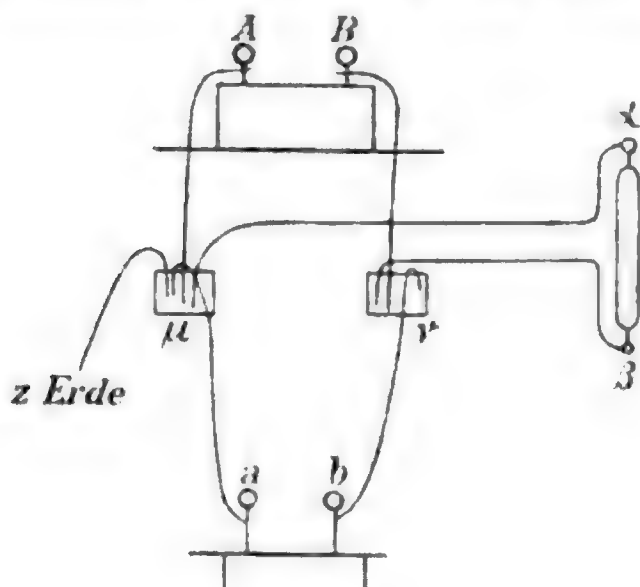


Fig. 1.

Electroden des Entladungsgefäßes, μ und ν mit Quecksilber zum Theil gefüllte Glasnäpfe. In jedes dieser letzteren tauchen beständig je drei Drähte, nämlich einer, der zu dem Ruhmkorff führt, ein zweiter, der mit dem Funkenmikrometer, und ein dritter, der mit einer Electrode der Geissleröhre in Verbindung

steht. Ist dann A negativer Pol für den Oeffnungsstrom, so ist a bei der angegebenen Einrichtung Kathode. Taucht man nun den mit der Erde verbundenen Draht λ einmal in μ und einmal in ν , so wird cet. par. die Kathode oder die Anode abgeleitet. Diese Vertauschung wurde späterhin mittelst einer geeigneten Wippe²⁾ vorgenommen, die man nur auf die eine oder andere Seite umzulegen braucht, um Kathode oder Anode, je nach Bedarf, abzuleiten. Wurde der primäre Strom des Inductoriums commutirt, so entstand

1) Das Funkenmikrometer weicht von der gewöhnlichen Construction insofern ab, als die Zuleiter zu den Kugeln im Inneren der gläsernen Träger verlaufen (Fig. 2). Letztere sind seitlich durchbohrt, sodass

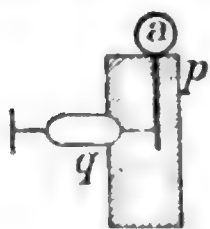


Fig. 2.

man die Klemmschraube q (zur Aufnahme der Leitungsdrähte bestimmt) durch Anschrauben mit dem Zuleiter p verbinden kann. Die Schraffirung deutet eine isolirende Füllmasse (Ebonit) an, der die aufschraubbare Kugel a direct aufsitzt, ohne dass irgend ein Theil des Zuleiters freiliegt und mit der Luft in Berührung sich befindet. Man hat dann keine Funken oder Büschel von den Zuleitern aus zu befürchten, auch wenn man diese möglichst

dünn wählt. Die Zuleiter sind etwas excentrisch innerhalb der Träger angebracht, um auch kleine Polkugeln zum Contact bringen zu können, ohne zu dünne und daher biegsame Träger anbringen zu müssen. Verwendet wurden bisher Kugeln von 1, 2, 6 cm Durchmesser.

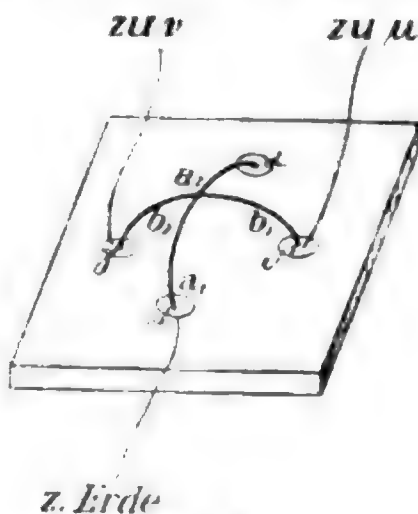
2) Die Wippe besteht aus zwei einander senkrecht kreuzenden dicken

bei α die Anode, während sonst alles gleich blieb. Bei den Versuchen näherte man nun die beiden Polkugeln der Funkenmikrometer einander soweit mittelst einer feinen Mikrometerschraube, dass die weit entleerte¹⁾ Geisslerröhre im verfinsterten Zimmer dunkel erschien, wenn der eine Pol abgeleitet. Nun wurde nachgesehen, ob bei Verbindung der anderen Electrode mit der Erde etwa die Röhre wieder leuchtete. Trat dies ein, dann war offenbar anzunehmen, dass bei Ableitung des letzteren Poles die Entladung leichter eintritt, als im umgekehrten Falle. Solche Versuche leiden allerdings an gewissen Schwierigkeiten, indem sowohl der Widerstand der Funkenstrecke, wie der Entladungsröhren leicht Veränderungen aufweist. So kann es kommen, wenn bei einer Stellung der Wippe die Röhre dunkel ist und nun beim Umlegen wieder Licht auftritt, dass die in letzterem Falle eingetretene Entladung den Widerstand verringert, und nun auch bei der ersten Lage der Wippe die Röhre leuchtet. Man muss alsdann die Kugeln des Funkenmikrometers einander weiter nähern, um wieder wie früher Dunkelheit zu erhalten. Längeres Arbeiten sowohl, wie andauerndes sich selbst Ueberlassen der Geisslerröhre haben leicht Aenderungen in deren Leitvermögen zur Folge. Daher werden immer wieder Neueinstellungen des Funkenmikrometers nöthig. Auch geht wohl das anfangs vorhandene Licht aus, oder erhellen sich bisweilen scheinbar ganz unmotivirt die sonst dunkeln Röhren für eine kurze Zeit, um dann wieder in Finsterniss zu versinken, und dergleichen Störungen mehr.

Kupferdrähten $a_1 a_2$ und $b_1 b_2$, Fig. 3, die Enden von $a_1 a_2$ tauchen beständig in zwei, aus einem Paraffinklotz ausgehöhlte Löcher α und β , letzteres enthält etwas Quecksilber und ist zur Erde abgeleitet. Von $b_1 b_2$ taucht je nach der Lage das eine (b_1) in das Quecksilber des Loches δ oder das andere Ende (b_2) entsprechend in γ ein. δ ist mit dem Quecksilbergefass μ (Fig. 1), γ mit ν verbunden. Taucht z. B. b_1 in δ ein, so ist also μ und daher auch die Electrode β abgeleitet.

1) Dieselbe stand mit einer Töpler'schen Pumpe in Verbindung.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLI.



z. Erde

Fig. 3.

Trotzdem man indessen mit solchen Unregelmässigkeiten zu kämpfen hat, lassen sich doch in manchen Fällen ganz unverkennbar bestimmte Aufschlüsse über das Verhalten der Entladungen erlangen, nur muss man zahlreiche Versuche anstellen und lediglich solche miteinander vergleichen, bei denen Aenderungen in der Leitfähigkeit sich nicht störend geltend gemacht haben.

Bei einer Geisslerröhre von ca. 50 cm Länge und einer gleichmässigen Weite von ca. 12,1 mm fand sich mit grosser Regelmässigkeit *eine Erleichterung der Entladungen bei Ableitung der Anode*. Stellte man bei isolirter Anode das Funkenmikrometer so ein, dass eben die Röhre dunkel erschien oder nur vereinzelt Aufleuchten sich zeigte, so erschien bei Ableitung der Anode alsbald dieselbe in continuirlicher Weise erhellt. Dieses Resultat ergab sich bei sehr zahlreichen Versuchen immer wieder, es blieb bestehen welche Electrode man auch zur Kathode machte, ferner als man die Röhre durch eine ganz neue von fast denselben Dimensionen ersetzte. Ebenso brachte Aufschrauben anderer Kugeln auf das Funkenmikrometer, Vertauschen derselben, weiteres Auspumpen, Erneuerung der Drahtverbindungen keine Aenderung des Ergebnisses. Als dagegen eine Röhre von ca. 60 cm Länge und ca. 21 mm Dicke eingeführt wurde, stellte sich nur anfangs und deutlich nur, wenn die eine Electrode als Kathode diente, dasselbe Resultat wie früher ein. Nach öfteren Versuchen und fortgesetztem Evakuiren der Röhre zeigten sich keine Unterschiede mehr zwischen abgeleiteter Kathode und Anode, ja schliesslich trat deutlich eine Umkehrung der Verhältnisse ein. *Die geladene isolirte Anode¹⁾ gab jetzt leichter das Aufleuchten*. Hiermit hatte nicht etwa der Schliessungsstrom zu thun, denn schon einmalige mit der Hand bewirkte Unterbrechung des primären Stromes gab das gleiche Resultat. *Die weitere Röhre verhielt sich also entschieden anders, als die zuerst angewendete engere*. Um aber ferner das Verhalten der Entladungen *unter möglichst geringem Einfluss der Glaswände* untersuchen zu können, wurde die Röhre durch

1) Dies widerlegt auch den Einwand, den man erheben könnte, dass polare Unterschiede an dem Funkenmikrometer die Begünstigung der negativen Electrode bewirkt hätten.

eine Glaskugel von ca. 10 cm Durchmesser ersetzt mit frei hineinragenden Electroden. Hier zeigte sich gleich von Anfang an keine regelmässige Begünstigung der isolirten Kathode, nur ganz vereinzelt fand sich unter vielen Versuchen eine solche, sondern vielmehr fast völlige Gleichheit der Entladungsbedingungen. Zumeist war eine kleine Bevorzugung der isolirten Anode zu bemerken, indem, wenn letztere noch schwaches gleichmässiges Leuchten zeigte, das Licht beim Umlegen der Wippe stark zuckte, einzelne Male auch ganz verschwand. Man musste indessen, um diesen stets nur recht geringen Unterschied zu bemerken, bei dem Funkenmikrometer¹⁾ sehr fein einstellen. Somit ist wohl als erwiesen anzusehen, dass für den Uebergang der Electricität zwischen den Electroden eines Entladungsgefässes der polare Unterschied in dem Sinne, wie ihn die Herren G. Wiedemann und Rühlmann nachgewiesen haben, unterhalb des kritischen Druckes nicht mehr unbedingt fortbesteht, und daher die Entladungsbedingungen von denen bei höheren Dichten sich nicht unerheblich unterscheiden. Die Ursache des Kathodenwiderstandes in weit evakuirten Räumen ist dann wohl auch wesentlich verschieden von der des gewöhnlichen Leitungswiderstandes der Gase anzusehen.

Es schien wünschenswerth, das soeben angegebene Beobachtungsergebniss noch in anderer Weise zu bestätigen, indem man die Entladungen einer Influenzmaschine²⁾ verwendete, deren einer Pol *A* (Fig. 4) zur Erde abgeleitet. Von dem anderen Pol *B* ging ein Draht α zu einer Electrode μ des Vacuumgefässes, dessen andere ν ebenfalls mit der Erde in Verbindung stand. Von *B* führte ein starker Kupferdraht zu einem Quecksilbergefäss a , das mit der einen Kugel ϵ eines Funkenmikrometers *C* communicirte, während die

1) Eine Drehung der Trommel der Mikrometerschraube um einen Theilstrich gab eine Verschiebung der einen Polkugel um fast genau $\frac{1}{100}$ mm.

2) Hierbei bleiben die Electroden allerdings stets mit Ladung desselben Vorzeichens versehen, während bei dem Inductorium die Electroden ganz entladen und sogar durch den Schliessungsstrom schwach entgegengesetzt electricisirt werden. Die Entladungsbedingungen sind also in beiden Fällen nicht ganz identisch.

zweite $i^1)$ abgeleitet war. An die jedesmalige Kathode desselben wurde eine Spitze q geklebt, und diese so mittelst der Mikrometerschraube eingestellt, dass das Licht in dem Entladungsgefäße eben verschwand, resp. erschien. Solche Versuche wurden dann wiederholt, indem man einen Polwechsel

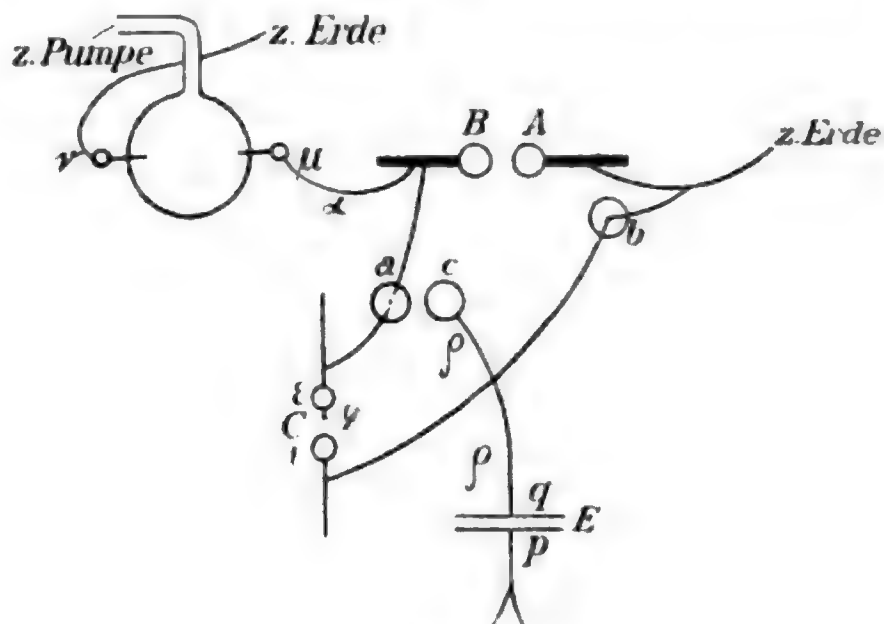


Fig. 4.

der Maschine durch entsprechendes Laden der Belege bewirkte, Draht α an die Electrode v brachte und μ ableitete. Dann blieb dieselbe Electrode in beiden Versuchsreihen Kathode. Um zu unterscheiden, ob in dem einen oder anderen Falle verschiedene Spannungen zur Einleitung der Entladungen nöthig waren, diente ein Peltier'sches Electrometer E , das durch Influenz erregt wurde. Ein kupferner, an einem Glasarm befestigter Deckel q stand in passender Entfernung der Kugel μ des Electrometers²⁾ gegenüber, ein Kupferdraht ρ führte von q zu einem Quecksilbernäpf c . Ein kupferner Bügel, der mittelst eines isolirten Hebels gehoben und gesenkt werden konnte, gestattete a und c zu verbinden und damit Maschine und Deckel q . Bei dieser Art der Versuchsanordnung machten sich die unvermeidlichen Widerstandsänderungen noch störender bemerklich als bei den früheren Experimenten, und gelang es bisher nicht, mit den engeren Geisslerröhren zu einem bestimmten Resultate zu gelangen. Ein besserer Er-

1) Ueber das Quecksilbergefäß b .

2) Ein abgeleiteter Stanniolschirm schützte gegen Einwirkung der übrigen geladenen Theile der Versuchsanordnung.

folg war bei dem kugelförmigen Gefässe zu verzeichnen, obgleich man auch hier noch mit Unregelmässigkeiten zu kämpfen hatte. Wenn direct nach dem Auspumpen beobachtet wurde, fand sich gewöhnlich der Widerstand zunächst bedeutend höher als später, nachdem einige Zeit Entladungen durchgegangen waren, wobei dann allmählich ein ziemlich constanter Zustand eintritt, der vergleichbare Beobachtungen gestattet. Alsdann wurde festzustellen versucht, bei welchem Ausschlage des Electrometers bei sorgfältiger Verschiebung der Pole des Funkenmikrometers zuerst Leuchten auftrat, resp. wann solches verschwand. Es zeigte sich hierbei die erste Spur von Licht, resp. verlösch der letzte Schimmer zumeist sowohl bei abgeleiteter Anode wie abgeleiteter Kathode unter fast denselben Spannungen, *gewöhnlich mit geringer Begünstigung der isolirten Anode*. Aber es fanden sich auch ganz entschiedene Ausnahmen, ausgeprägter, als sie nach den früheren Versuchen zu erwarten gewesen wären. Dennoch thun auch diese Beobachtungen mit der Influenzmaschine ganz entschieden dar, *dass die leichtere Entladung der Kathode in weiteren Gefässen nicht mehr die Regel ist*.

Es wurde schon angedeutet, dass der Einfluss der Glaswände bei dem verschiedenen Verhalten der Entladungen in weiteren oder engeren Gefässen in Betracht zu ziehen sei. Einige specielle Versuche sollten das Verhalten von Glasgefässen mit nur einer Electrode, also von Entladungen lediglich zwischen Glaswand und Electrode, etwas näher beleuchten. In einen grossen Glaskolben *A* (Fig. 5) war oben in den Hals eine Glasröhre *a* eingeschmolzen, in der unten ein ca. 3 cm langer Platindraht eingeschmolzen sich befand, ein seitlich angebrachtes Rohr *b* führte zu einer Geissler'schen Pumpe. *a* wurde mit Wasser gefüllt, eine ebenfalls mit Wasser gefüllte Glasröhre mit an den Enden eingekitteten Kupferdrähten *C* (Fig. 6)

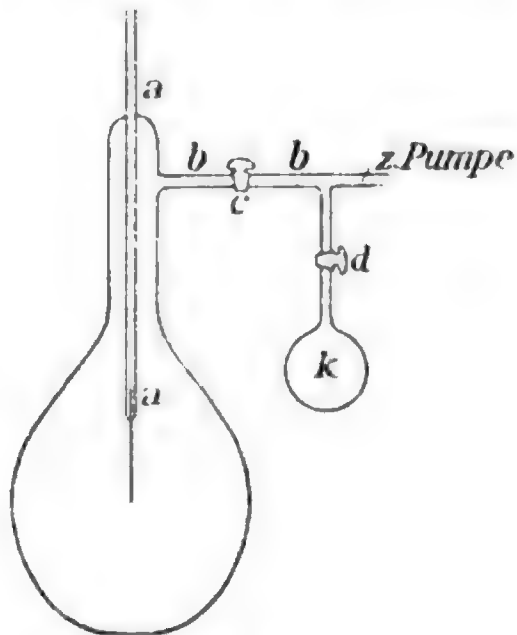


Fig. 5.

diente als Zuleiter von dem Quecksilbergefass *a* (Fig. 4) zu der Röhre *a* (Fig. 5). Hahn *c* und ein zweiter an der Pumpe



Fig. 6.

befindlicher blieben bei den Versuchen verschlossen, um Entladungen zum Pumpenquecksilber

hin zu verhindern, *K* ist ein Kugelgefäss, das ebenfalls abschliessbar und mit mehreren Electroden versehen ist. Bereits Magnus hatte gefunden, dass unter den gegebenen Umständen bei Verbindung mit dem einen Pole eines Inductoriums, dessen anderer Pol abgeleitet ist, sich schön ausgebildetes negatives Glimmlicht zeigt, mochte der isolirte Pol Anode oder Kathode sein, die Erscheinungen sind in beiden Fällen kaum zu unterscheiden. Schon einmalige Unterbrechung des primären Stromes genügt, um auch bei positiver Ladung der Electrode negatives Glimmlicht auftreten zu lassen, also der Schliessungsstrom hat nichts damit zu thun. Ohne Magnus' Beobachtungen zu kennen, fand Verfasser mittelst eines Inductoriums dasselbe Verhalten, und beobachtete das Licht im rotirenden Spiegel. Dieser zeigte natürlich getrennte Bilder den einzelnen Entladungen des Inductoriums entsprechend, aber durchaus keine Trennung des negativen von dem positiven Lichte. Es findet also das negative Glimmlicht auch nicht etwa seine Erklärung bei positiver Ladung in einem Zurückströmen positiver auf die Glaswände übergegangener Electricität während der Zwischenzeit zwischen zwei Inductorentladungen. Man muss vielmehr sehr schnell aufeinander folgende alternirende Entladungen¹⁾ annehmen, wenn man die übliche Erklärung festhalten will. Ein meist nur schwach leuchtender Rückstrom erscheint allerdings, wenn man den Glaskolben, der wie eine Art Verstärkungsflasche wirkt, erst ladet und dann ableitend berührt. Doch hat die Lichterscheinung bei directer Verbindung mit der Influenzmaschine nur wenig Aehnlichkeit mit der bei Anwendung des Inductoriums. Das eigenthümliche negative Licht fehlt fast ganz selbst bei negativer Ladung, positives und negatives Leuchten sind vielmehr einander

1) Interessant wäre es, die betreffende Erscheinung in einem sehr schnell rotirenden Spiegel zu beobachten.

sehr ähnlich, wenn auch nicht völlig gleich. Bei gehöriger¹⁾ Verdünnung glimmt die Electrode auf ihrer ganzen Länge und ist von einem grauen Nebel umgeben, der bei negativer Ladung ausgedehnter und heller auftritt, als bei positiver. Charakteristisch für die positive Ladung ist die entschieden bläuliche Farbe, mit der die Electrode selbst glimmt, während bei negativer Electrification sich die glimmende Electrode kaum von dem Nebel unterscheidet. Blaues negatives Glimmlicht erscheint gar nicht, höchstens ist eine Spur des hier hufeisenförmigen dunkeln Kathodenraumes zu sehen. Doch tritt das negative Licht voll ausgebildet auf, sobald man die Leitung zu *K* öffnet und dessen eine Electrode ableitet, schwächer schon, wenn man die Hand an den Glaskolben, besonders dessen Hals, legt, falls die Electrode in diesen Fällen als Kathode dient. Flackern des Lichtes, Auftreten leuchtender Punkte an der Electrode verstärkt das negative Licht, wohl weil unter solchen Umständen die Dichte des Electricitätsstromes an der Electrode verstärkt wird. Wenig Bemerkenswerthes gab indessen die Einschaltung einer kleinen Funkenstrecke in die Zuleitung; bei positiver Ladung trat alsdann ein dunkler Raum um die Anode herum auf, ebenso, wenn man Funken zwischen den einander genäherten Polen der Maschine überspringen liess. Der rotirende Spiegel zeigt gar keine Intermittenzen, sondern ein zusammenhängendes Lichtband, welches auch das Vorzeichen der Ladung sein mochte.

Es wurde nun untersucht, ob für das Eintreten, resp. Verschwinden des Lichtes bei positiver und negativer Ladung ein polarer Unterschied sich zeigte. Es fand sich in der That bei sehr geringen Dichten eine Begünstigung der negativen Electricität, wenn die Entladungen in ruhiger gleichmässiger Weise vor sich gehen. Auch hier hat man wieder

1) Bei 9 mm Druck zeigt positiv wie negativ einen hellen Punkt an der Spitze der Electrode, bei 8 mm schon glimmt die ganze positive Electrode, negative Ladung gab nur einen blauen Stern an deren Ende und an einer mittleren Stelle. Bei abnehmendem Drucke vergrösserte sich besonders die negative Erscheinung, es tritt am oberen Ende eine neue leuchtende Stelle hinzu. Bei einem kleinen Bruchtheile eines Millimeters sind die drei Lichtpunkte noch zu erkennen, die aber bei fortgesetztem Evakuiren endlich verschmelzen.

mit Unregelmässigkeiten zu kämpfen, wie bei den früheren Versuchen an der Kugel mit zwei Electroden. Besonders das positive Licht zeigt oft weit unter der Spannung, bei der es erscheint, wenn man die Kugeln des Funkenmikrometers voneinander entfernt, noch vereinzelt ganz schwaches Aufleuchten, wenn man die Tension allmählich erniedrigt, um das Verschwinden des Lichtes zu beobachten. Dennoch aber wirkt die Glaswand unverkennbar im grossen Ganzen in dem Sinne einer Erleichterung des Austretens der negativen Electricität.

VII. *Beobachtungen an electrisch polarisirten Platinspiegeln; von Leo Arons.*

I. ¹⁾ Zum Edison'schen Versuch. (Reibung an polarisirten Electroden.)

1. Im Jahre 1874 beobachtete Edison²⁾, dass die Reibung zwischen einem Metallstück und einem gegen dasselbe gedrückten Papierstreifen, der mit einer leitenden Flüssigkeit, z. B. Sodalösung, getränkt war, sich verminderte, wenn man vom Papier zum Metall einen electrischen Strom fließen liess. Werner Siemens schrieb diese Thatsache electrolytisch ausgeschiedenem Gas zu. Wesentlich ist es zu bemerken, dass die Siemens'schen Versuche mit einer Kette von zwei Daniellelementen angestellt wurden; ein einzelnes Element gab die Wirkung nicht. Seitdem hat sich eine Reihe von Forschern mit diesem Problem beschäftigt. K. R. Koch³⁾ gelangt zu dem Ergebniss, „dass die Sauerstoffpolarisation am Platin und Palladium die Reibung dieser Metalle gegen eine mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure bedeckte Glasfläche vergrössert“; bei Wasserstoffpolarisation erhielt er im Gegensatz zu Edison und Siemens keine Wirkung. Er arbeitete aber, was zu beachten, nur mit Kräften, die zur Wasserzersetzung nicht ausreichten; in den Stromkreis war ein Galvanometer eingeschaltet, welches keinen Ausschlag geben durfte. Weitere Beobachtungen rühren von Krouchkoll⁴⁾ und von Waitz⁵⁾ her. Die Versuchsbedingungen wurden von beiden Forschern in der mannichfachsten Weise abgeändert; das Ergebniss ist im wesentlichen, dass eine H-Polarisation die Reibung vermindert,

1) Nach den Ber. d. Berl. Acad. (Sitz. vom 24. Juli 1890) mit Zusätzen mitgetheilt vom Hrn. Verf.

2) Vgl. Waitz, Wied. Ann. 20. p. 285 ff. 1883.

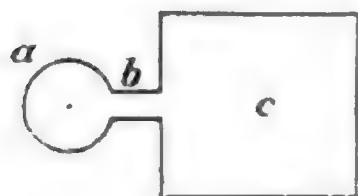
3) Koch, Wied. Ann. 8. p. 92. 1879.

4) Krouchkoll, Compt. rend. 95. p. 177. 1882. Ann. de chim. et de phys. (6) 17. p. 250. 1887. Journ. de Phys. (2) 9. p. 89. 1890.

5) Waitz, l. c. p. 286.

eine O-Polarisation dieselbe vermehrt. Beide Beobachter arbeiteten mit Kräften, die unterhalb der zu Wasserzer-
setzung nöthigen blieben; Waitz macht die Bemerkung
„überhaupt wird wohl nur die Unempfindlichkeit der ange-
wandten Methode der Beobachtung des Phänomens bei klei-
nen Polarisationen eine Schranke setzen“.

2. Um wenn möglich einen directen Einblick in die
Vorgänge an der polarisirten Electrode zu gewinnen, ver-
suchte ich die Methode der Newton'schen Ringe in Anwen-
dung zu bringen.¹⁾ Hierbei leisteten mir die von Hrn. Prof.
Kundt hergestellten Platinspiegel vortreffliche Dienste. Auf
einem rechteckigen Stück eines solchen wurde mit dem
Schreibdiamant eine Figur ungefähr von beistehender Gestalt
und Grösse eingerissen.



Auf den Kreis *a* wurde eine starkwandige, unten gut
abgeschliffene Glasröhre aufgesetzt. Die-
selbe war vorher an ihrem unteren Ende
auf der äusseren Mantelfläche mit etwas
Siegelack überzogen. Wurde die Platte
mit der Röhre auf einem Metallblech
erwärmt, so floss der Siegelack zum Theil herab und über die
Contouren von *a* hinaus. Auf diese Weise war die Röhre,
welche, mit Quecksilber gefüllt, als Stromzuleitung diente, mit
der Platte durch eine Schicht fest verbunden, die ein capil-
lares Vordringen von Flüssigkeit zum Quecksilber verhinderte.

Der auf *b* übergeflossene Theil des Siegelacks wurde
durch einen möglichst scharfen Schnitt gegen *c* hin entfernt.
Eine ebene, am Rande ebenfalls gut abgeschliffene Glasplatte,
welche *c* bedeutend überragte, wurde nun auf dasselbe gelegt
und möglichst fest gegen die Siegelackgrenze auf *b* gedrückt.
Die ganze Vorrichtung stand schon während der letzten
Manipulation in einer Glasschale, welche gut leitende Schwe-
felsäure enthielt ($1\text{H}_2\text{SO}_4$ auf 3 Aq.). Im Lichte einer Na-
triumflamme konnte man scharfe Interferenzstreifen beob-
achten, auf welche ein kleines Fernrohr mit Fadenkreuz ein-

1) Vgl. Lippmann, Journ. d. Phys. 10. p. 202. 1881. Lippmann
geht bei seinen Versuchen von anderen Gesichtspunkten aus; auch erhielt
er — vermuthlich wegen seiner nicht genauer beschriebenen Versuchs-
anordnung — nicht die von mir beschriebenen Erscheinungen.

gestellt war. Der eine Pol eines Meidingeres elementes wurde nun unter Einschaltung von Stromschlüssel und Wippe mit dem Quecksilber über *a* verbunden, während als zweite Electrode ein mit Platinmohr bedecktes Platinblech diente. Wurde der Stromkreis geschlossen, während *c* beispielsweise Kathode war, so trat fast unmittelbar ein Wandern der Interferenzstreifen in einer bestimmten Richtung auf; man konnte binnen kürzester Zeit zehn Streifen und mehr vorüberwandern lassen. Wurde nun die Wippe umgelegt, so trat ein sofortiges Umkehren der Streifen in noch schnellerem Tempo ein, bis ungefähr die alte Lage erreicht war. Dann blieb eine kurze Zeit alles ruhig, bis die Wanderung wieder im ersten Sinn aufgenommen wurde. Dieses Spiel konnte beliebig oft wiederholt werden. Wir sehen hier, dass die H- und O Polarisation völlig gleich wirken. Die H-Polarisation treibt die Streifen in einer bestimmten Richtung vorwärts; lassen wir O Polarisation eintreten, so vernichtet dieselbe zunächst die bestehende H-Polarisation und führt so die Streifen in die alte Lage zurück; sobald sich aber die O-Polarisation frei weiter entwickelt, führt sie die Streifen in derselben Richtung, wie zuerst die H-Polarisation; und eine von neuem hervorgebrachte H-Polarisation bringt jetzt durch Vernichtung der O Polarisation die Streifen in ihre ursprüngliche Lage zurück. Bedienen wir uns statt der aufgelegten Glasplatte einer Linse mit grossem Krümmungshalbmesser, so lehrt uns die Erscheinung noch den Sinn der Bewegung kennen. Von der Linse, welche ich benutzte, waren zwei Segmente entfernt, sodass sie mit einer geraden Grenzfläche an den Siegellackstreifen auf *b* angedrückt werden konnte. Das ist nothwendig, da sich sonst der Polarisationsvorgang fast ganz und gar an dem nicht bedeckten Theil von *b* abspielen würde. Bei den Versuchen mit der Linse ziehen sich die Interferenzringe bei eintretender Polarisation zusammen und verschwinden einer nach dem anderen im Centrum: beim Wechsel der Stromrichtung treten sie in derselben Zahl wieder hervor, um sich nach kurzer Zeit wieder zusammenzuziehen. Die entstehende Polarisation vergrössert also die Zwischenschicht, hebt die Linse empor. Hierdurch erklärt sich in einfachster Weise die Abnahme

der Reibung, welche die früheren Beobachter bei H-Polarisation fanden. In der That gab sich diese Verminderung auch bei meinen Versuchen zu erkennen, da bei allzulanger Polarisation im nämlichen Sinne das ganze Ringsystem sich verschob, bis die Linse schliesslich vom Platinspiegel fortglitt. Wenn die früheren Beobachter bei der O-Polarisation theilweise eine Zunahme der Reibung fanden, so kann ich mir das nur so erklären, dass die O-Entwicklung nicht lange genug fortgesetzt wurde, um die vorhergehende H-Polarisation zu überwinden. Dieser Umstand ist bei den von ihnen angewendeten massiven Electroden, die sehr viel Gas zu occludiren vermochten, nicht ganz unwahrscheinlich, während ich mich bei den ausserordentlich dünnen, völlig durchsichtigen Platinschichten in weit günstigeren Verhältnissen befand.

3. Schon bei den vorhergehenden Untersuchungen konnte man gleichzeitig mit dem Verschieben der Streifen die Abscheidung ausserordentlich kleiner Gasbläschen wahrnehmen; dieselben waren mit dem Mikroskop deutlich zu erkennen, möglicherweise freilich nur durch totale Reflexion an der über ihnen liegenden Glasfläche. Wurde die aufgelegte Glasplatte oder Linse entfernt, so konnte selbst mit dem Mikroskop ein Auftreten von Gasbläschen oder eine sonstige Veränderung an der Platinschicht nicht mehr wahrgenommen werden. Da die Abscheidung von Gas bei der electromotorischen Kraft von einem Meidingererelement auffällig war, versuchte ich dieselbe noch auf besser sichtbare Weise eintreten zu lassen. Zu dem Zwecke wurde die Linse mittelst Schrauben möglichst fest auf die Platinschicht gepresst. Bei Schliessen des Stromes in einem oder dem anderen Sinne verschoben sich die Interferenzstreifen nicht mehr, dagegen traten nach kurzer Zeit Gasbläschen hervor, die meist radial dem äusseren Umfang der Linse zuschossen. Die Erscheinung liess sich mit dem Anschliessen kleiner Krystalle vergleichen. Dabei blieben die Streifen zwischen den einzelnen Zügen der Bläschen scharf sichtbar. Wurde die Stromesrichtung gewechselt, so verschwanden mit einem Schlage die Bläschen; nach einer kurzen Pause traten sodann die der neuen Polarisation entsprechenden auf. Auch hier konnte das Spiel beliebig oft wiederholt werden, nur schienen die

Pausen, wie auch bei den oben beschriebenen Versuchen mit der Zeit etwas länger zu werden. Wenn die Leitung einige Zeit offen gestanden hatte, war der Vorgang wieder wie zuvor.

Ich versuchte nun mit der electromotorischen Kraft herabzugehen. Dazu bediente ich mich zunächst der von v. Helmholtz¹⁾ eingeführten Methode. Es zeigte sich aber, dass man unter den gegebenen Verhältnissen mit geringeren Kräften als einem Meidinger die Erscheinung nicht hervorrufen kann; deutlich sichtbar wurde sie bei der v. Helmholtz'schen Anordnung erst bei ca. 1,3 Dan.

Es zeigt sich also, dass die angewandte Methode zum Nachweis der Erscheinungen an polarisirten Electroden bisher²⁾ noch unempfindlicher ist, als die Methoden der Reibungsmessung, bei welchen man bis unter 0,1 Volt herabgehen kann. Sie gibt uns aber Aufschluss über die Ursache der Erscheinungen. Denn da kein Grund vorhanden ist anzunehmen, dass die Ursache unterhalb der oben angeführten Grenze eine andere sei, als oberhalb derselben, so dürfen wir schliessen, dass die von v. Helmholtz sogenannte Doppelschicht eine geringe Hebung der darüber lagernden Platte hervorruft. Dieselbe ist aber so gering, dass ohne ein Durchbrechen dieser Schicht durch freie Gasblasen eine Verschiebung der Interferenzerscheinung nicht eintritt. Ferner übertrifft die Methode alle bisher angewandten, wenn es sich darum handelt, die durch unterhalb der theoretischen Grenze gelegenen electromotorischen Kräfte erzeugten Gasbläschen sichtbar zu machen.³⁾

4. Unbedingt nothwendig ist es, dass die zweite Electrode eine wesentlich grössere Oberfläche besitzt, als die zu beobachtende.³⁾ Als ich auf einer längeren Spiegelplatte eine zweite Electrode, ein genaues Spiegelbild der ersten herstellte und beide durch einen etwa 5 mm breiten Streifen trennte, auf dem das Platin durch Flusssäure fortgeätzt wurde, erhielt ich die Erscheinungen nicht, wenn diese beiden Electroden mit den Polen der Säule verbunden waren.

1) v. Helmholtz, Wied. Ann. 11. p. 737. 1880.

2) Vgl. Abschnitt II.

3) Die gleiche Bemerkung macht Waitz, l. c. p. 302.

Dagegen gelangen die Versuche mit jeder einzelnen, wenn ihr als zweite die erwähnte platinirte Electrode gegenüber gestellt wurde. Es bieten sich verschiedene Erklärungen dieses Umstandes dar, welche ich jedoch wegen des hypothetischen Charakters derselben übergehe.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich mit den Wechselströmen eines Schlitteninductors, dessen primärer Kreis von einem Accumulator gespeist wurde, nicht die geringste Wirkung erhielt, selbst wenn der aus Eisendrähten bestehende Kern eingeschoben war. Dieses Ergebniss ist nach meinen Beobachtungen mit der constanten Kette selbstverständlich; nach den früheren Beobachtungen — Koch z. B. erhielt, wie erwähnt, mit H-Polarisation keine Wirkung — hätte sich auch bei Wechselströmen eine der oben beschriebenen ähnliche Erscheinung vermuthen lassen.

II. Gasentwicklung an Platinelectroden in verdünnter H_2SO_4 bei electromotorischen Kräften unterhalb der theoretischen Grenze.

Der Umstand, dass bei der oben erwähnten Verzweigung nach der v. Helmholtz'schen Methode die Grenze für die zur Hervorbringung der Gasentwicklung nöthigen electromotorischen Kraft nicht nur nicht herabgedrückt werden konnte, sondern höher zu liegen schien, als bei den Versuchen ohne Verzweigung, legte die Vermuthung nahe, dass die Verzweigung selbst es sei, die störend einwirkt, indem sie zur Einschaltung grösserer Widerstände, zur Herabsetzung der Stromdichte zwingt. Dazu kam, dass ich Einwirkungen der Stromdichte auf die Vorgänge an Quecksilberelectroden vor kurzem beobachtet hatte. Ein U-förmiges Rohr tauchte bis über seinen kürzeren Schenkel in ein Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure; reines Quecksilber in dem kurzen Schenkel bildete eine Electrode; die andere war ein platinirtes Platinblech. Wurden die beiden Electroden ohne weiteres mit den Polen eines Meidingeres elementes verbunden, so beobachtete man, abgesehen von dem Steigen und Fallen des Quecksilberniveau in dem Glasrohr (0,9 cm Durchmesser), die blitzschnelle Bildung einer zähen grauen Haut, wenn das Hg Anode war, ein plötzliches Verschwinden derselben unter

Aufwirbeln kleiner Gasbläschen beim Wechsel der Stromesrichtung. Diese Erscheinungen dürften vielen Physikern¹⁾ bekannt sein; interessant sind aber die Veränderungen des Vorganges bei Einschaltung von Widerständen in den Stromkreis. Bei Einschaltung von 200 Ohm konnte man noch bei nicht allzuschnellem Umlegen der Wippe beide Erscheinungen beobachten; bei Einschaltung von 500 Ohm war leicht ein Tempo im Umlegen einzuhalten, bei dem die Quecksilberoberfläche spiegelblank blieb. Wuchs der eingeschaltete Widerstand aber auf 1000 Ohm, so vergingen bis zur völligen Bedeckung des Quecksilbers mit der grauen Haut 2 Minuten, bei 2000 Ohm 7 Minuten, während bei 5000 Ohm auch 25 Minuten noch nicht zur Ausbildung hinreichten.

Es ist wohl denkbar, dass bei weiterer Herabsetzung der Stromdichte die Bildung der grauen Haut völlig unterbleibt²⁾, indem secundäre Processe anderer Natur dann ausreichen, die Ansätze zur Bildung mit hinreichender Schnelligkeit fortzuschaffen. Ein ähnlicher Einfluss des Einschaltens von Widerstand in den einfachen Stromkreis liess sich nun freilich bei den von mir verwendeten Platinspiegelzellen nicht beobachten; auch bei Einschaltung grösserer Widerstände stellte sich die Gasentwicklung ein, ohne dass eine Zunahme der dazu erforderlichen Zeit mit Sicherheit festgestellt werden konnte (vgl. oben p. 477). Wohl aber konnte eine Widerstandsvergrösserung bei gleichzeitiger Nebenschaltung, wie sie die Verzweigung erfordert, störend wirken; die Ausbildung der Doppelschicht könnte wirklich den Strom ausserordentlich schwächen, wenn ein metallischer Nebenschluss zur Verfügung steht; ich erinnere hier an den bekannten Poggendorf'schen Versuch.³⁾ In der That gelang es mir, Gasentwicklung an den oben beschriebenen Zellen zu beobachten, wenn ich ohne Verzweigung schwächere electromotorische Kräfte — unter Umständen bis herab zu 0,3 Meidinger — anwendete. Ich bediente mich hierzu einer grossen Thermosäule, von welcher nach Bedarf eine verschiedene Anzahl

1) Vgl. vor Allem Paalzow, Pogg. Ann. 104. p. 413. 1858.

2) Paschen beobachtet mit seinem Capillarelectrometer bis zu 2 Daniell (Steifwerden des Quecksilbers!); Wied. Ann. 39. p. 43. 1890.

3) G. Wiedemann, Electricität. 1. p. 394.

von Elementen benutzt werden konnte. Die Erhitzung erfolgte immer bei völlig geöffnetem Gashahn, um eine möglichst grosse Constanz der electromotorischen Kraft in den einzelnen Versuchen zu erzielen. Die jedesmal zur Verwendung kommende electromotorische Kraft wurde gemessen, indem durch eine Wippe die betreffenden Elemente der Thermosäule in den Kreis eines Galvanometers eingeschaltet wurden, der ausserdem noch einen Widerstand von 5000 Ohm enthielt; in denselben Stromkreis konnte statt der Thermosäule ein Meidingererelement eingeschaltet werden; aus den Verhältnissen der Galvanometerausschläge ergab sich die electromotorische Kraft des betreffenden Theiles der Thermosäule in Bruchtheilen des Meidingererelementes. Es muss hervorgehoben werden, dass bei Kräften unterhalb eines Meidinger nur der Sauerstoff sichtbar wurde, während der Wasserstoff nicht mehr in Gasform auftrat. Dieses Verhältniss mag darin seinen Grund haben, dass das Platin viel grössere Mengen von H als von O zu occludiren vermag, oder dass H leichter und schneller durch Convection fortgeschafft wird als O. Nachdem ich nochmals erwähne, dass ich bei einer meiner Zellen selbst noch bei 0,3 Meidinger O-Bläschen auftauchen sah, beschreibe ich die Beobachtungen an einer anderen Zelle. Bei 0,45 Meidinger war eine Gasentwicklung in derselben bei keiner Stromesrichtung zu beobachten. Bei 0,57 Meidinger ergab sich folgender Verlauf mit der Zeit:

Stromschluss	10 ^h	— ^m	Platinspiegel Kathode.
	10	36	Kein Gasblaschen zu erblicken. Commutirt.
	10	42	Deutliches Auftreten von O-Bläschen.
	10	51	Sehr viel O. Commutirt.
	10	52	Alles O verschwunden. Commutirt.
	10	56	O Blasen wieder deutlich sichtbar.
	10	58	O-Blasen sehr stark. Commutirt, fast augenblickliches Verschwinden des O Die Zelle bleibt eine Stunde geschlossen, während der Platinspiegel Kathode.
	11	58	Keine Spur von Gas. Commutirt.
	12	—	Erstes zartes Ströminchen von O-Blasen.
	12	3	O-Blasen sehr deutlich.

Schliesslich möchte ich noch eines Versuchs erwähnen, bei welchem der unverzweigte Stromkreis aus einer meiner

Platinspiegelzellen (Widerstand mit Wechselströmen gemessen ca. 230 Ohm), einem Meidinger Element, einem Galvanometer von ca. 70 Ohm Widerstand, einem Zusatzwiderstand von 2000 Ohm und einer Wippe bestand. Der Strom wurde geschlossen, während der Spiegel Anode war, der Ausschlag des stark gedämpften Galvanometers ging weit über die Scala; als er schnell auf 300 Scalentheile herabgegangen war, zeigte sich O-Entwicklung; der Ausschlag nahm langsam weiter ab; als er noch 250 Scalentheile betrug, wurde commutirt. Der wieder weit über die Scala gehende Ausschlag nahm sehr schnell ab; trotzdem war er, als schon alles abgeschiedene O verschwunden war, noch jenseits der Scala. Mit beständig abnehmender Geschwindigkeit fiel der Ausschlag sodann bis auf 25 Scalentheile; hier blieb er constant, ohne dass zunächst Gasbläschen erschienen. Erst 2—3 Minuten später wurden solche (H) sichtbar; sie vermehrten sich nun langsam, ohne dass eine weitere Aenderung der Stromstärke sichtbar wurde. Der Ausschlag von 25 Scalentheilen entsprach einer Stromstärke von etwa 10^{-5} Ampere. Rechnet man nach dem Ohm'schen Gesetz unter der Annahme eines Gesamtwiderstandes des Stromkreises von 2300 Ohm (vergl. oben), so ergibt sich, dass von der electromotorischen Kraft der Kette etwa 2% zur Aufrechterhaltung dieses Stromes ausreichen, also 98% zur Aufrechterhaltung der Polarisation dienen. Wenn der Platinspiegel Anode war, schien die endliche Stromstärke wesentlich höher zu sein, ein Umstand, der jedenfalls im engsten Zusammenhang mit der oben hervorgehobenen Thatsache steht, dass bei Kräften unterhalb eines Meidinger wohl O, aber nicht H sichtbar wird.

Ich habe kein Bedenken getragen, meine bisherigen Beobachtungen mitzutheilen, obgleich dieselben wohl noch einer weiteren Bearbeitung bedürftig sind, da ich nicht weiss, ob ich in der nächsten Zeit auf dem so schwierigen Gebiete der galvanischen Polarisation werde weiterarbeiten können.

Hr. Ostwald bemerkt in einem Referat¹⁾ über den ersten, bereits früher erschienenen Theil dieser Abhandlung

1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 287. 1890.

zur dort beschriebenen Wanderung der Newton'schen Ringe: „Die Erscheinung rührt offenbar von der Ablagerung der Ionen auf der Platinschicht her und kann zu einem wichtigen Ergebniss führen. Da sowohl positive wie negative Ionen den Abstand vergrössern, so muss in dem Zustande, wo der Abstand ein Minimum ist, das Platin frei von Ionen, also frei von einer Doppelschicht, also endlich auf gleichem Potential, wie der Electrolyt sein. Bei der vom Verfasser eingehaltenen Versuchsanordnung ist leider nicht zu ermitteln, wie gross diese kritische Potentialdifferenz ist, da sich eine polarisirbare Electrode im Stromkreis befindet. Vermeidet man dieselbe, was gar keine Schwierigkeit macht, so wird es möglich sein, über die wahre Potentialdifferenz zwischen Platin und Schwefelsäure etwas zu erfahren, und so eines der wichtigsten Probleme des Galvanismus um ein Erhebliches der Lösung näher zu führen.“

Ich hatte absichtlich keine theoretischen Bemerkungen gemacht, da mir hierfür das Thatsachenmaterial noch zu dürftig erschien; auch jetzt, nach Mittheilung der im zweiten Theil beschriebenen Erscheinungen, würde ich davon absehen, wenn nicht das citirte Referat mich dazu veranlasste. Ich fürchte, dass sich die darin ausgesprochenen Hoffnungen nicht bewahrheiten werden. Meines Erachtens weisen sämtliche Erscheinungen nur auf eine freilich äusserst geringe Gasentwicklung unterhalb der theoretischen Grenze hin. Nehmen wir gemäss den neueren Anschauungen die H_2SO_4 -Molecüle als in Ionen dissociirt an und halten wir andererseits an der von Helmholtz'schen Anschauung fest, dass die Ionen ihre electricische Ladung erst bei einer bestimmten Höhe der electromotorischen Kraft abgeben können, um dann als freie, in unserem Fall gasförmige Molecüle zu erscheinen, so bleibt uns immer noch eine naheliegende Erklärung dieser schwachen Gasentwicklung.

Die Höhe der zur Gasentwicklung erforderlichen electromotorischen Kraft ist bedingt durch den electricischen Zustand der Ionen, sagen wir durch die Stärke der Bindung zwischen dem materiellen Theilchen und der ihm eigenen Electricitätsmenge, ohne mit diesem Ausdruck eine wirkliche Erklärung geben zu wollen.

Wir werden nun annehmen dürfen, dass die Stärke dieser Bindung nicht für alle H- (resp. O-) Ionen unserer Zelle die gleiche ist, dass vielmehr eine unendlich grosse Anzahl verschieden starker Bindungen nebeneinander besteht. Die stärkeren oder schwächeren Bindungen werden um so seltener vorkommen, je weiter sie von dem mittleren Zustand der Bindung entfernt sind; ihre Vertheilung werden wir uns ähnlich derjenigen vorstellen können, wie sie nach der Wahrscheinlichkeit für die Molecularbewegung in Gasen angenommen wird. Demgemäss werden wir erwarten dürfen, dass selbst bei Anwendung der schwächsten electromotorischen Kräfte einzelne Ionen in der Lage sind, ihre Ladung abzugeben und in freiem Zustande aufzutreten. Es wird dann ausser von der Anzahl dieser Ionen von den begleitenden Nebenumständen (Occlusionsfähigkeit der Electroden, Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit, Geschwindigkeit der Convection) abhängen, ob sie der Beobachtung zugänglich werden. In den oben beschriebenen Versuchen waren die Bedingungen für das Sichtbarwerden sehr günstige; übrigens ist an die individuelle Verschiedenheit der einzelnen benutzten Zellen zu erinnern. Nicht undenkbar ist es, dass wir durch Aenderung gewisser Umstände (möglicherweise schon durch Temperaturerhöhung) die „electrische Bindung“ ändern und dann sichtbare Zersetzung auch bei geringen Kräften mit grösserer Leichtigkeit hervorrufen können.¹⁾

Phys. Inst. d. Univ. Berlin.

1) Im Anschluss an die Anschauung, dass die electromotorische Kraft zur Zerreissung des Molecüls in seine Atome (Anion und Kation) erforderlich sei, gibt G. Wiedemann (El. II. p. 917) eine völlig analoge Erklärung für die Möglichkeit der Zersetzung auch bei sehr schwachen electromotorischen Kräften. Hier ist es die intramolecular Bewegung, die nicht für alle Molecüle die gleiche und bei einzelnen von besonderer Heftigkeit sein wird, so dass ein Auseinanderreissen bei dem geringsten Anstoss möglich ist.

VIII. *Ueber das Tönen des Telephons und über eine Erscheinung des remanenten Magnetismus;*
von S. Kalischer.

Setzt man ein Telephon der Wirkung eines intermittirenden electricischen Stromes aus, so tönt es, auch wenn seine beiden Drahtenden voneinander isolirt sind, das Telephon also *offen* ist. Diese Beobachtung machte ich zuerst im December vorigen Jahres an einem Siemens'schen Telephon, während im Nebenzimmer ein Inductionsapparat aufgestellt war und das Telephon horizontal so gegen das Ohr gehalten wurde, dass seine Axe nahezu senkrecht lag zur Axe der Spiralen des Inductionsapparates. Zugleich hiermit bemerkte ich, dass das Tönen viel schwächer war, oder das Telephon völlig verstummte, wenn die beiden Drahtenden desselben miteinander in Berührung gebracht waren, das Telephon also *geschlossen* war, während, wenn die Axe des Telephons der Axe der Spiralen parallel lag, kein Unterschied in der Intensität des Tönens vorhanden zu sein schien, gleichviel ob das Telephon offen oder geschlossen war. Zuweilen aber blieb das Tönen in ersterer Lage auch bei offenem Telephon aus, und ich bemerkte bald, dass dasselbe zum Tönen oder Schweigen gebracht werden konnte, wenn ich es um *seine eigene Ace* drehte. Hörte man also das Telephon tönen, so genügte oft schon eine ganz geringe Drehung um seine Axe, um es zum Schweigen zu bringen.

Die Töne waren begreiflicherweise sehr schwach, und ich vereinfachte nun die Versuchsbedingungen insofern, als ich statt des Inductionsapparates — ob die Inductionsspirale offen oder geschlossen war, hatte sich bei den erwähnten Beobachtungen als unwesentlich ergeben — eine einfache Spirale aus dickem Draht mit einem Eisendrahtbündel als Kern anwandte und, um stärkere Wirkungen zu erzielen, die Erscheinungen in grösserer Nähe der inducirenden Vorrichtung beobachtete. Der Einfachheit halber werde ich, wenn von dieser die Rede ist, im allgemeinen nur die in-

ducirende Spirale nennen, da der Drahtkern keinen anderen Erfolg hat, als die Wirkungen, die den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, zu verstärken. Der Strom wurde von zwei Tudor-Accumulatoren geliefert, und als Stromunterbrecher diente ein Wagner'scher Hammer, der ausserhalb des Arbeitszimmers aufgestellt war. Die Erscheinungen waren im wesentlichen die eben beschriebenen, nur quantitativ verschieden. Bei nicht zu grosser Entfernung des Telephons von der inducirenden Spirale trat in keiner Lage desselben völliges Schweigen ein, sondern es zeigten sich sowohl bei offenem wie bei geschlossenem Telephon abwechselnd Minima und Maxima. Dasselbe war nun auch bei paralleler Lage der Telephonaxe zur Axe der inducirenden Spirale der Fall, und bei einer Drehung des Telephons um seine eigene Axe hörte man auch jetzt bisweilen das offene Telephon lauter tönen als das geschlossene.

Bei senkrechter Lage der Axe des Telephons zur Axe der inducirenden Spirale traten die Minima ein, wenn die Magnetschenkel übereinander lagen, die Maxima, wenn sie nebeneinander lagen. Von einer bestimmten Lage ausgehend, findet man also in diesem Falle bei der Drehung des Telephons um seine Axe zwei um 180° voneinander entfernte Minima und zwei Maxima, während jedes Minimum von dem nächsten Maximum um 90° entfernt ist. In den meisten Lagen bei dieser Drehung um 360° waren die Töne¹⁾ des offenen Telephons, oft sehr erheblich, lauter als die des geschlossenen, oder gleich den letzteren, und nur selten war es umgekehrt.

Da ich die Erscheinungen anfänglich für rein electrischer Natur hielt, so unternahm ich eine grosse Reihe von Versuchen über die Induction in einem kleinen hufeisenförmigen Electromagnet von verschiedener Gestalt und Beschaffenheit in verschiedenen Lagen seiner Axe oder Mittellinie und seiner Schenkel zur Axe der inducirenden Spirale. Ueber

1) Nur der Kürze halber spreche ich von Tönen; was man in Wirklichkeit hört, ist ein continuirliches schnarrendes Geräusch, und zuweilen vernimmt man neben diesem, namentlich bei geschlossenem Telephon, einen musikalischen Ton, der aber meist von dem viel stärkeren Geräusch verdeckt ist.

diese Versuche, die ich noch nicht als völlig abgeschlossen betrachten möchte, behalte ich mir vor, bei einer anderen Gelegenheit zu berichten. Im Folgenden will ich nur versuchen, die am Telephon selbst beobachteten Erscheinungen zu beschreiben und zu erklären, da sie mir an und für sich und vielleicht auch für das Verständniss der Vorgänge im Telephon überhaupt von Interesse zu sein scheinen. Die hier mitgetheilten Beobachtungen sind an drei, theilweise vier Siemens'schen Telephonen gemacht worden.

Um die Beschreibung jedoch nicht zu compliciren, soll hier nur das Verhalten des Telephons besprochen werden für den Fall, dass seine Axe horizontal und rechtwinklig zur Axe der inducirenden Spirale liegt, und diese Lage soll kurz als die *senkrechte* bezeichnet werden. Ich darf mich hier umsomehr damit begnügen, als der allgemeine Charakter der Erscheinungen bei jeder Lage des Telephons derselbe bleibt und nur die einzelnen Phasen derselben sich mit der Lage ändern. Bei einer bestimmten Lage der Axe des Telephons und der inducirenden Spirale zu einander, d. h. wenn die Axen einander parallel sind oder einen gegebenen Winkel miteinander bilden, lässt sich die Grösse der Induction als eine Function der horizontalen und verticalen Entfernung der Axen von einander darstellen. Das Wesen der Erscheinung ändert sich also nicht, ob das Telephon senkrecht und vor der Spirale oder zur Seite derselben, ob seine Axe im gleichen Niveau mit der Axe der inducirenden Spirale oder über oder unter ihr liegt, aber wohl ändern sich die Phasen der Erscheinung, d. h. die Lagen der Maxima und Minima sind andere, je nach der Lage der Axen zu einander. Liegt z. B. das Telephon in einer gewissen Entfernung vor der inducirenden Spirale, sodass die Verlängerung ihrer Axe die Axe des Telephons unter rechtem Winkel trifft, also beide Axen in gleichem Niveau liegen, so findet man die Maxima, wenn die Magnetschenkel nebeneinander, die Minima, wenn sie übereinander liegen. Schiebt man nun das Telephon bei dieser letzteren Lage der Schenkel, ohne sonst etwas zu ändern, vertical in die Höhe, so tönt das Telephon stärker, und man muss es nun, um auf kürzestem Wege zum Minimum zu gelangen, so um seine Axe

drehen, dass der obere Schenkel der inducirenden Spirale zugekehrt wird, und der Winkel, um den man das Telephon in dem angegebenen Sinne drehen muss, ist um so grösser, je grösser die verticale Verschiebung war. Schiebt man das Telephon aus jener ersteren Minimumlage vertical unter die Axe der inducirenden Spirale, so tönt es ebenfalls lauter, und um nun auf kürzestem Wege die Minimumlage zu erhalten, muss man es so um seine Axe drehen, dass der obere Schenkel von der inducirenden Spirale fortgedreht wird. Am besten verfolgt man diese Vorgänge, wenn man das Telephon durch hinlänglich lange Drähte mit einem zweiten Telephon verbindet und dieses zum Hören benutzt. Ich will dies der Kürze halber bisweilen das *indirecte* Hören nennen, zum Unterschiede von dem directen durch das der unmittelbaren Wirkung der inducirenden Spirale ausgesetzte Telephon. Die Unterschiede der Intensität, die man in dem zweiten Telephon wahrnimmt, wenn man das erstere um seine Axe dreht, sind so beträchtlich, dass man über die Lage der Maxima und Minima niemals im Zweifel sein kann, ja es bedarf grosser Aufmerksamkeit und Ruhe, um in den Minimumlagen überhaupt etwas zu hören.

Die eben erwähnten Erscheinungen werden sich daraus erklären, dass die Kraftlinien rings um die Axe der inducirenden Spirale bald nach aussen umbiegen; hier sollen diese Mittheilungen nur zur Rechtfertigung dienen, dass ich mich auf die Erörterung des Verhaltens des Telephons bei einer bestimmten Lage beschränke, oder vielmehr, dass die folgenden Mittheilungen genau nur für eine bestimmte, nämlich für die oben als senkrechte bezeichnete Lage gelten, mit der weiteren Einschränkung, dass das Telephon vor der inducirenden Spirale, mit seiner Axe in gleichem Niveau mit der Axe der letzteren oder ein wenig über oder unter ihr liegend gedacht werde, da, wie gesagt, das Wesen der Erscheinung dasselbe bleibt, wenn auch die Lage der Axen zu einander sich ändert.

Dies vorausgeschickt, ist zunächst klar, dass, wenn die Axe des Telephons senkrecht liegt zur Axe der inducirenden Spirale, die Induction in dem Telephon nicht oder nur zum kleinsten Theil eine unmittelbare Wirkung auf die Draht-

spulen desselben sein kann, sondern ganz oder fast ausschliesslich durch den Magnet vermittelt sein muss. Denn denken wir uns eine Spirale, deren Windungen vollkommene Kreise seien und deren Windungsebenen alle senkrecht stehen zu der ihre Mittelpunkte verbindenden Geraden, also ein wahres Solenoid, so würde in einem homogenen magnetischen Felde bei senkrechter Lage der Axe der Spirale zur Axe des Feldes keine Induction stattfinden können, es würde kein Strom in der Spirale inducirt werden, weil die Kraftlinien sämmtlich parallel zu den Windungsebenen laufen. Da jedoch die Windungen der Spirale, die wir die *secundäre* nennen wollen, eine wenn auch geringe Neigung zur Axe haben, so wird die neutrale Lage derselben eine etwas andere, übrigens nur äusserst wenig von der genannten abweichende sein, und in der That ist es ganz leicht, dieselbe in dem magnetischen Felde, wie es hier durch eine Spirale mit Eisendrahtkern geschaffen ward, und das innerhalb gewisser Grenzen als nahezu homogen zu betrachten ist, aufzufinden. Schiebt man nun einen cylindrischen Eisenkern theilweise in die secundäre Spirale ein, so ist das Gleichgewicht gestört, indem die den Eisenkern durchsetzenden Kraftlinien zugleich die Windungsebenen der Spirale schneiden. Ist aber der Eisenkern so weit in die Spirale hineingeschoben, dass die Mitte des ersteren mit der Mitte der letzteren zusammenfällt und beide von der Verlängerung der Axe der inducirenden Spirale halbirt werden, so ist wiederum die Induction Null, weil nun gleich viele Kraftlinien die secundäre Spirale in entgegengesetzter Richtung schneiden. An einem mit der secundären Spirale in dieser Lage durch hinlänglich lange Drähte, um die directe Wirkung der inducirenden Spirale auszuschliessen, verbundenen Telephon hört man absolut nichts.

Anders dagegen bei einem Telephon, wo die Spirale nur auf dem Ende des Magnets sitzt. Bei einem Telephon Bell'scher Construction, das aus einem cylindrischen Magnetstab besteht, auf dessen einem Ende die Drahtspule sitzt, liegt die Sache sehr einfach. Hier kann bei jeder Lage Induction stattfinden, und bei senkrechter Lage seiner Axe zur Axe der inducirenden Spirale wird die electromotorische Kraft

der Induction gleich gross sein, wie man auch das Telephon um seine eigene Axe drehen mag, da der Stab vollkommen symmetrisch ist zu seiner Axe und die ihn treffenden magnetischen Kraftlinien die Drahtspule stets in gleicher Richtung durchsetzen. Verbindet man daher ein solches Telephon in dieser Lage mit einem zweiten Telephon, so tönt dieses bei jeder Drehung des ersteren um seine Axe gleich stark. Verbindet man dagegen ein Siemens'sches Telephon, das bekanntlich aus einem Hufeisenmagnet von rechteckigem Querschnitt besteht, auf dessen rechtwinklig gebogenen Polschuhen die Drahtspulen sitzen, in senkrechter Lage mit einem zweiten Telephon, so nimmt man in diesem bei der Drehung des ersteren um seine Axe sehr bedeutende Intensitätsunterschiede wahr. Liegen die Schenkel desselben übereinander, so tönt das zweite sehr schwach, nur bei grosser Aufmerksamkeit und Ruhe hörbar; beginnt man nun das erstere um seine Axe zu drehen, so tönt das zweite lauter und immer lauter bis zu einem Maximum, das erreicht ist, wenn die Schenkel des ersteren nebeneinander liegen. Bei weiterer Drehung werden die Töne wieder schwächer bis zu einem Minimum, das eintritt, wenn die Magnetschenkel des ersteren Telephons wieder übereinander liegen, und auf der zweiten Hälfte der Drehung wiederholt sich der eben beschriebene Vorgang.

Die Intensität der Töne des Empfangstelephons ist nur ein Ausdruck der Intensität der in dem ersteren Telephon inducirten Wechselströme. Liegen nun die Schenkel seines Hufeisenmagnets nebeneinander, so wird der Kraftlinienstrom, welcher den der inducirenden Spirale zugewandten Schenkel trifft, von seinem Wege abgelenkt und geht durch den Magnet, — und zwar überwiegend in *einer* Richtung, während nur ein verschwindend kleiner Theil der Kraftlinien den Raum zwischen den Schenkeln durchsetzen wird. Wenn dagegen die Schenkel übereinander liegen, so werden beide Schenkel von einem gleichen Kraftlinienstrom getroffen, der den Magnet in entgegengesetzter Richtung durchläuft. Im ersteren Fall wird also die Induction ein Maximum, im letzteren ein Minimum sein und in den Zwischenlagen allmählich ab- oder zunehmen, wie die Versuche ergeben.

Dieselben Vorgänge, welche wir soeben mit Hülfe eines zweiten Telephons verfolgt haben, können wir natürlich auch an dem ersteren, der Wirkung der inducirenden Spirale direct ausgesetzten Telephon wahrnehmen, wenn wir dasselbe dauernd geschlossen halten, während es um seine Axe gedreht wird. Selbst in grösster Nähe des Telephons zur inducirenden Spirale wird man die Maxima und Minima scharf unterscheiden; stellt man das Telephon in 0,5 m oder grösserer Entfernung von ersterer auf, so hört man es in den Maximumlagen noch laut tönen, in den Minimumlagen aber meist gar nicht.

Diese Auseinandersetzung wird uns dazu dienen, auch das Verhalten des der Wirkung der inducirenden Spirale ausgesetzten Telephons, wenn es offen ist, zu verstehen. Wir haben festgestellt, dass der Inductionsstrom in den Drahtspulen des Telephons in der hier vorausgesetzten Lage keine unmittelbare Wirkung der inducirenden Spirale auf sie ist, sondern nur durch Vermittelung der den Magnet durchsetzenden magnetischen Kraftlinien zu Stande kommt, und hieraus das Verhalten bei der Axendrehung erklärt. Im Falle des offenen Telephons können natürlich überhaupt keine Ströme zu Stande kommen, und die Ursache des Tönens ist thatsächlich keine electrische, sondern der Magnet als solcher tönt infolge der ihn durchsetzenden Kraftlinien. Er tönt im wesentlichen aus demselben Grunde, aus welchem das von der inducirenden Spirale umgebene Drahtbündel tönt. Dieses wird durch den intermittirenden Strom abwechselnd magnetisirt und entmagnetisirt, wobei es sich abwechselnd dehnt und verkürzt. Man kann diese Schwingungen fühlen, wenn man das Drahtbündel mit den Fingern berührt. Ebenso wird der Magnet in Schwingungen versetzt infolge der Veränderung, die sein magnetischer Zustand durch die ihn durchsetzenden Kraftlinien erleidet, und die sich in Tönen kundgibt. Der Magnet seinerseits setzt die Eisenmembran in Schwingung — die Rolle, welche diese für sich hierbei spielt, soll alsbald erörtert werden — wodurch die Töne so erheblich verstärkt werden, ja im allgemeinen erst zur Wahrnehmung gelangen.

Dass in der That dies die Ursache des Tönens des offenen Telephons ist, habe ich direct bewiesen, indem ich den Hufeisenmagnet mit seinen Drahtspulen durch einen blossen

Hufeisenmagnet ersetzte, der mit einer ähnlichen Regulirungsvorrichtung versehen war, wie sie beim Telephon gebräuchlich ist. Der Magnet war von Siemens und Halske bezogen und ganz von der Beschaffenheit, wie ihn diese Firma zu Telephonen der hier in Rede stehenden Art verwandt hat. Eine solche Vorrichtung, der Wirkung der inducirenden Spirale ausgesetzt, tönt wie ein Telephon und die Töne haben denselben Charakter.

Wäre die Ursache des Tönens des offenen Telephons eine electriche, so müsste diese Wirkung auch an einem zweiten Telephon, dessen eines Ende mit dem einen Ende der Drahtspulen des ersteren verbunden wäre, während die anderen beiden Enden isolirt blieben, wahrzunehmen sein. Allein dies ist nicht der Fall. Unter diesen Umständen hört man im zweiten Telephon ein schwaches Tönen nur dann, wenn das freie Ende desselben abgeleitet wird. Beiläufig bemerkt, ist es hierbei gleichgültig, ob die Ableitung durch die Gas- oder Wasserleitung oder nur durch den menschlichen Körper, durch festes Anfassen des Drahtendes mit den Fingern erfolgt: die Intensität der Töne bleibt dieselbe.

Was nun oben von der Wirkung der Kraftlinien beim Durchgang durch den Magnet des geschlossenen Telephons gesagt wurde, das gilt auch von dem offenen Telephon bei der hier in Betracht kommenden senkrechten Lage. Liegen die Magnetschenkel übereinander, so wirken die sie durchsetzenden Kraftlinien einander zum grössten Theil entgegen; die Dehnungen und Verkürzungen des Magnets, oder welcher Art sonst die Veränderungen sein mögen, die er unter dem Einfluss der Kraftlinien erleidet, sind ein Minimum und hiermit die Schwingungen und das Tönen, dagegen ein Maximum, wenn die Schenkel nebeneinander liegen.

Es braucht kaum noch hervorgehoben zu werden, dass das Verhalten des offenen Telephons sich in keinem wesentlichen Punkte unterscheidet von einem blossen, mit einer Eisenmembran combinirten Hufeisenmagnet, dass also Alles, was von dem offenen Telephon gesagt wurde, auf den Magnet für sich Anwendung findet.

Diese Reaction des mit einer Eisenmembran combinirten Magnets gegen die magnetischen Kraftlinien ist sehr empfind-

lich. Bei der hier angewandten Stromquelle hört man ein solches System bei gehöriger Regulirung der Stellung des Magnets zur Eisenmembran noch in einer Entfernung von 2 m von der inducirenden Spirale tönen. Ein offenes Bell'sches Telephon, also einen mit einer Eisenmembran combinirten und mit einem Schalltrichter versehenen geraden Magnetstab hört man noch in grösserer Entfernung von der inducirenden Spirale tönen, wenn seine Axe der Axe der letzteren parallel ist oder mit der Verlängerung derselben zusammenfällt. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass diese Erscheinung zum Nachweis der Hertz'schen Schwingungen dienen könnte, ja es ist wohl denkbar, dass sich auf diese Weise mit Hülfe einer geeigneten Spiegelvorrichtung die Schwingungscurven selbst würden beobachten lassen.

Es ist selbstverständlich, dass diese Reaction des Magnets auch beim geschlossenen Telephon zur Geltung kommen muss, auf welche Art dasselbe auch erregt werden mag, dass also das Tönen desselben, wie auch bereits bemerkt worden ist¹⁾, zum Theil auch herrührt von den Schwingungen des Magnets. In bedeutendem Maasse muss dieser Einfluss sich im vorliegenden Falle bei dem dem directen Einfluss der inducirenden Spirale ausgesetzten Telephon geltend machen. Hieraus erklärt es sich, dass, wenn wir die Minimumlagen desselben mit Hülfe eines zweiten Telephons ermittelt haben, und nun bei indirectem Hören (s. oben p. 487) kaum noch einen Laut wahrnehmen, bei directem Hören, namentlich in grosser Nähe der inducirenden Spirale, noch deutliches Tönen wahrnehmbar ist. Dasselbe wird übrigens noch, wie sich später ergeben wird, aus einem anderen Grunde veranlasst.

Ein Eisenstab tönt unter denselben Umständen nicht. Das verhältnissmässig schwache Tönen, das man vernimmt, wenn man den Magnet durch einen Eisenstab ersetzt, hat einen anderen Grund, der gleichfalls später hervortreten wird.

Nachdem die Ursache des Tönens des offenen Telephons im Vorstehenden, wie ich glaube, unzweifelhaft festgestellt ist, bleibt noch die Frage zu erörtern, weshalb dasselbe unter besagten Umständen meist lauter tönt, als wenn es geschlossen

1) G. Wiedemann, Electricität. IV¹. p. 287.

ist. Für diese so auffällige Erscheinung eine befriedigende Erklärung zu finden, wandte ich die grösste Mühe und Zeit bei dieser Untersuchung auf, ohne sicher zu sein, das Ziel erreicht zu haben. Die Schwierigkeit wird dadurch hervorgerufen, dass die Eisenmembran hier eine ganz uncontrolirbare Rolle spielt. Dies geht schon daraus hervor, dass, während in den bisher beschriebenen Erscheinungen zwischen den von mir untersuchten und somit, wie ich wohl sagen darf, zwischen allen Telephonen gleicher Construction vollkommene Uebereinstimmung herrscht, diese bei dem nun in Rede stehenden Phänomen nicht mehr vorhanden ist. Untersucht man also aufs Gerathewohl mehrere Telephone, so findet man keine Uebereinstimmung in den Lagen, in denen die Telephone offen lauter tönen, als geschlossen oder umgekehrt. Auch ein und dasselbe Telephon zeigt hierin kein symmetrisches Verhalten. Ja, in einem Falle genügte die Umkehrung des Diaphragmas, um die Erscheinungen wesentlich zu modificiren. Zuweilen ist die Entscheidung auch dadurch erschwert, dass im geschlossenen Telephon die Klangfarbe eine andere ist, als im offenen; die Töne sind im ersteren Falle oft gleichsam gebundener, weniger stossartig oder schwirrend. Indessen liess sich doch feststellen, dass die Unterschiede der Intensität des Tönens des offenen und geschlossenen Telephons von der Justirung des Magnets abhängen, derart, dass in der Regel das offene Telephon lauter tönt, als das geschlossene, so lange der Magnet der Platte nicht zu nahe ist, während bei grösserer Nähe beider zu einander und namentlich, wenn der Magnet der Platte bis zur Berührung genähert ist, die Intensitätsunterschiede zwischen den Tönen des offenen und geschlossenen Telephons nahezu oder völlig verschwinden.

Zur Erklärung dieses Verhaltens liesse sich Folgendes beibringen. Das offene Telephon tönt unter dem Einflusse der Kraftlinien, die, von der inducirenden Spirale ausgehend, mit der Herstellung und Unterbrechung des Stromes abwechselnd den Magnet durchsetzen und sich zurückziehen. Der Magnet geräth hierdurch in Schwingungen, das magnetische Feld wird so abwechselnd verstärkt und geschwächt, und die Platte macht die der Stärke des Feldes und den elastischen

Verhältnissen entsprechenden Schwingungen. Ist das Telephon jedoch geschlossen, so entstehen Wechselströme in der Drahtspule, deren Ansteigen und Absinken übrigens durch die Selbstinduction verzögert wird, und die Platte wird daher dauernd in grösserer Nähe des Magnets gehalten, ihre Schwingungen sind weniger frei, ihre Ausbiegungen kleiner und somit die Intensität des Tönens geringer, als wenn das Telephon offen ist. In der Regel findet man, dass das geschlossene Telephon in den Minimumlagen etwas lauter tönt als das offene, was sich daraus erklären würde, dass die Wirkung der Wechselströme überwiegt über die der äusserst geringen, in diesen Lagen unter dem directen Einfluss der von der inducirenden Spirale ausgehenden Kraftlinien noch erfolgenden Schwingungen des Magnets.

Für diese Erklärung spricht der Umstand, dass ein Bell'sches Telephon fast in jeder Lage und bei jeder Justirung des Magnets offen lauter tönt als geschlossen. Die Unregelmässigkeiten und die Asymmetrie, welche in dieser Beziehung das Siemens'sche Telephon zeigt, dürfte in der Gesamtheit der elastischen Verhältnisse, der Art der Einklemmung und der Gestalt der Platte begründet sein. Namentlich ist letztere von wesentlichem Einfluss. Die Platten sind nicht eben und daraus erklärt sich z. B. der oben erwähnte Umstand, dass bei Umkehrung der Platte, ohne sonst etwas zu ändern, die Erscheinungen erheblich modificirt waren, da die Stellung des Magnets zur Platte eine andere geworden war.

Ist der Magnet der Platte sehr nahe oder berührt er sie, so schwingen beide zusammen als ein System und zwischen dem Tönen des offenen und geschlossenen Telephons ist kein Unterschied wahrzunehmen. In diesem Falle ist auch die Klangfarbe eine andere und die Intensität des Tönens absolut geringer, als bei etwas grösserem Abstände des Magnets von der Platte.

Man kann die Grenze, bei deren Ueberschreiten die Unterschiede der Intensität des Tönens des offenen und geschlossenen Telephons verschwinden, in der Regel deutlich erfassen. Dreht man nämlich die Regulirungsschraube nach links, wodurch der Magnet der Platte genähert wird, so weit, dass man einen Knack hört, der die Berührung von Magnet

und Platte anzeigt, so tönt das geschlossene Telephon gerade so, wie das offene. Dreht man nun die Schraube ein wenig nach rechts, so wird man bald wieder einen Knack hören, es ist dies der Moment, in welchem der Magnet die Platte loslässt, und man wird nun Intensitätsunterschiede zwischen dem Tönen des offenen und geschlossenen Telephons wahrnehmen, die immer schärfer hervortreten, je weiter man die Schraube nach rechts dreht, je grösser also innerhalb der gegebenen Grenzen der Abstand des Magnets von der Platte wird.

Dass die Intensitätsunterschiede zwischen dem Tönen des offenen und geschlossenen Telephons lediglich oder fast ausschliesslich von der Eisenmembran herrühren, ergibt sich daraus, dass dieselben verschwinden, wenn man erstere entfernt, soweit bei den alsdann sehr schwach vernehmbaren Tönen eine Entscheidung möglich ist. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Eisenplatte durch eine Zink- oder Kupferplatte ersetzt. Die Töne sind in diesen Fällen ziemlich kräftig, aber nahezu gleich stark bei offenem wie bei geschlossenem Telephon, nur in den Maximumlagen ertönt dieses bei Anwendung einer Kupferplatte ein wenig lauter. Auch wenn man zwischen den Magnet und die Eisenplatte eine Scheibe von steifem Papier legt, verschwinden die Intensitätsunterschiede bei geeigneter Justirung des Magnets mehr und mehr.

In dem Charakter der Töne ist es übrigens bedingt, dass die Stellung des Magnets zur Platte auf die scharfe Unterscheidung der Maxima und Minima von einigem Einfluss ist. Mit der Vergrösserung des Abstandes des Magnets von der Platte werden die Töne, wie erwähnt, stärker, aber auch schnarrender, und man muss nun das Telephon resp. den Magnet mit seiner Eisenmembran in etwas grösserer Entfernung von der inducirenden Spirale aufstellen, um die Maxima und Minima gleich scharf zu unterscheiden. Einiges Probiren lehrt bald die geeignetsten Stellungen kennen.

Die Eisenplatte oder vielmehr Weissblechplatte des Telephons — denn aus diesem Material bestehen ja die Membranen der meisten Telephone — spielt aber bei den hier in Rede stehenden Erscheinungen noch eine andere und

wichtigere Rolle. Sie tönt nämlich unter dem Einfluss der von der inducirenden Spirale ausgehenden magnetischen Kraftlinien für sich, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man den Magnet mit seinen Drahtspulen aus der Telephonhülle entfernt. Der Charakter der Töne ist derselbe, wie wenn die Platte mit dem Magnet combinirt ist. Sie tönt am lautesten, wenn sie mit ihrer Ebene den magnetischen Kraftlinien parallel liegt, oder, was dasselbe ist, wenn ihre Axe, d. i. die in ihrem Mittelpunkte errichtete Senkrechte, mit der Verlängerung der Axe der inducirenden Spirale einen rechten Winkel bildet, und zwar ist die günstigste Lage im magnetischen Felde etwa die, in welcher die Axe der inducirenden Spirale resp. deren Verlängerung die Ebene der Platte tangirt. Je kleiner der Winkel ist, welchen die beiden Axen miteinander bilden, desto schwächer sind die Töne, und wenn die Axen einander parallel sind, also die Ebene der Platte senkrecht liegt zu den magnetischen Kraftlinien, so muss man mit der Platte ganz dicht an die inducirende Spirale herangehen, um sie tönen zu hören, während sie in der erstgenannten Lage noch in einer Entfernung von 0,5 m und darüber von der inducirenden Spirale vernehmlich tönt. Merkwürdigerweise *ändert sich aber die Intensität der Töne, wenn man die cylindrische Telephonhülle, zwischen deren trichterförmiger Erweiterung und dem Schalltrichter die Platte eingeklemmt ist, und hiermit zugleich die Platte, die bekanntlich kreisförmig ist, um ihre Axe dreht*, und zwar unterscheidet man im allgemeinen deutlich zwei um 180° von einander entfernte Minima und zwei um 90° von jedem Minimum entfernte Maxima.

Diese an der Telephonmembran beobachtete Erscheinung konnte nicht eine unmittelbare Wirkung der magnetischen Kraftlinien auf die Eisenplatte als solche sein, sondern diese musste polarisirt sein. Wenn dies richtig ist, so mussten bei einer Drehung der Platte für sich um ihre Axe um 90° , ohne die Telephonhülle hierbei zu drehen, die Orte der Minima und Maxima vertauscht erscheinen. Der Versuch bestätigte vollkommen diese Schlussfolgerung. Bei einer weiteren Drehung der Platte für sich um 90° hatten die Minima und Maxima wieder ihren früheren Ort. Eine nähere Untersuchung ergab,

dass die Maxima eintraten, wenn der Durchmesser der Platte, welcher im Telephon der Verbindungslinie der Pole, die wir kurz die *Pollinie* nennen wollen, parallel gewesen war, den magnetischen Kraftlinien parallel lag, und die Minima, wenn dieser Durchmesser senkrecht zu ihnen lag. Die Platte tönt also unter dem Einfluss der inducirenden Spirale infolge ihres *remanenten Magnetismus*.

Nach diesen Erfahrungen, die ich an drei Telephonmembranen gemacht hatte, erwartete ich, dass eine neue Eisenplatte, die noch nicht mit einem Magnet in Berührung gewesen war, unter denselben Umständen nicht tönen würde. Ich untersuchte acht Weissblechplatten, die zum Theil aus verschiedenen Tafeln geschnitten waren und die ganz wie die Telephonmembranen festgeklemt wurden, aber keine von ihnen liess den geringsten Laut vernehmen, wenn man nicht so dicht an die inducirende Spirale heranging, dass magnetische Anziehungen merklich wurden. Als ich sie jedoch als Telephonmembran anwandte oder wenige Sekunden auf dem Hufeisenmagnet liegen liess und dann abhob, zeigten die Platten die oben an den Telephonplatten beschriebenen Erscheinungen. Sie tönten noch in 0,5 m oder grösserer Entfernung von der inducirenden Spirale und gaben zwei Maxima, wenn der Durchmesser, der der Pollinie parallel gewesen war, den magnetischen Kraftlinien parallel lag, und zwei Minima, wenn dieser Durchmesser senkrecht zu ihnen stand. Diese Wahrnehmung, wie die Platte bei der Axendrehung bald lauter bald leiser, ja in gewissen Lagen sehr kräftig tönt, in anderen verstummt, ist ausserordentlich frappant, und man wird unwillkürlich an analoge Erscheinungen der Optik erinnert.

Die Maxima und Minima fallen nicht immer scharf auf einen Punkt, sondern man hört die Platte auf einer grösseren oder kleineren Winkelstrecke, soweit die Schätzung meines Ohres reicht, gleichmässig laut oder leise oder auch gar nicht tönen, aber die Zu- und Abnahme der Intensität überhaupt ist so beträchtlich, dass sie niemals zu verkennen ist. Die mehr oder minder scharfe Begrenzung der Maxima und Minima, sowie deren Lage überhaupt hängt von der Art der Magnetisirung, innerhalb gewisser Grenzen von der Zeit,

während welcher die Platte der magnetisirenden Wirkung ausgesetzt bleibt, und von der etwa vorausgegangenen Magnetisirung ab. Zur Begründung dieser Aussage diene Folgendes.

Eine neue Weissblechplatte, die wenige Secunden auf dem Hufeisenmagnet gelegen hatte, tönte sehr kräftig und hatte ihre Maxima, wenn sie so lag, dass der Durchmesser, welcher der Pollinie parallel gewesen war, den magnetischen Kraftlinien der inducirenden Spirale parallel lag. Zur Orientirung und der Kürze wegen wollen wir den Durchmesser, welcher bei der *ersten* Magnetisirung der Pollinie parallel war, den *bezeichneten* Durchmesser nennen. Als nun nach der ersten Magnetisirung, deren Erfolg soeben mitgetheilt worden war, die Platte für kurze Zeit so auf den Magnet gelegt wurde, dass dieser Durchmesser die Pollinie rechtwinklig kreuzte, tönte sie sehr viel schwächer, und die Maxima und Minima schienen verschoben. Sie schien noch schwächer zu tönen, als sie weitere zwei Minuten in derselben Richtung auf dem Magnet liegen blieb, etwas stärker dagegen, als sie wiederum in derselben Richtung zehn Minuten lang auf dem Magnet liegen gelassen wurde; aber nun traten die Minima ziemlich scharf dann ein, wenn der bezeichnete Durchmesser senkrecht stand zu den magnetischen Kraftlinien. Die Platte war also nun in einer zu der ursprünglichen senkrechten Richtung polarisirt.

Ebenso werden die Erscheinungen modificirt, wenn der bezeichnete Durchmesser einen anderen, zwischen 0° und 90° liegenden Winkel mit der Pollinie bildet.

Wie es scheint, wird die Platte am schärfsten in Richtung eines Durchmessers polarisirt, fallen also bei der Axendrehung die Maxima und Minima des Tönens um so genauer in die Lagen, bei denen der bezeichnete Durchmesser parallel, bezüglich senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien liegt, je kürzere Zeit die Platte mit dem Magnet in Berührung bleibt. Um die Platte zu polarisiren, ihr also die Fähigkeit zu ertheilen, in den genannten Lagen unter dem Einfluss der magnetischen Kraftlinien zu tönen, ist übrigens eine unmittelbare Berührung mit dem Magnet nicht nöthig; ich erhielt dasselbe Resultat, als die Weissblechplatte durch

eine Scheibe steifen Papiers von dem Magnet getrennt war. Demnach sind auch die Telephonmembranen durch die Nähe des Magnets polarisirt.

In dem Verhalten der Platten erkennen wir einen der Gründe, weshalb das offene Telephon (oder das System von Hufeisenmagnet und Eisenplatte) in den Minimumlagen bei directem Hören noch tönt (s. oben p. 492), während man bei indirectem Hören kaum noch einen Laut vernimmt.

Wir verstehen nun ferner, welchen Grund das Tönen hat, das man vernimmt, wenn der Magnet des Telephons durch einen Weicheisenstab ersetzt und der Wirkung der inducirenden Spirale in der genannten Lage unterworfen wird (oben p. 492), und das ich selbst, ehe ich die vorstehenden Beobachtungen an den Platten machte, dem Eisenstab zuschrieb. Es ist die Telephonmembran, welche tönt, denn wenn man diese durch eine neue Weissblechplatte ersetzt, so vernimmt man unter denselben Umständen nicht den geringsten Laut. Der Eisenstab für sich tönt also nicht. Als er jedoch durch einen electrischen Strom magnetisirt worden war, somit remanenten Magnetismus angenommen hatte und nun mit der neuen Weissblechplatte combinirt wurde, tönte das System. Die Töne sind jedoch ungleich schwächer als die eines Magnetstabes, wie er beispielsweise einen Bestandtheil des Bell'schen Telephons bildet, oder des Hufeisenmagnets eines Siemens'schen Telephons, und man muss den Eisenstab der Platte fast bis zur Berührung nähern, um das Tönen zu hören. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe Regulirungsvorrichtung wie für den Hufeisenmagnet angewandt. Die von mir untersuchten Eisenstäbe waren cylindrisch, hatten eine Länge von ca. 13,25 cm und einen Durchmesser von ca. 17 mm.

Merkwürdigerweise zeigen sich aber auch hier bei der Axendrehung Intensitätsunterschiede, was bei einem Magnetstabe durchaus nicht der Fall ist, wie das Verhalten des offenen Bell'schen Telephons lehrt. Ich vermuthe daher, dass dieselben von der Platte herrühren, indem diese durch den remanenten Magnetismus des Eisenstabes, so gering er auch ist, zugleich unter dem Einfluss der von der inducirenden Spirale ausgehenden magnetischen Kraftlinien vorüber-

gehend polarisirt wird. Ich sage vorübergehend, da die Platte für sich nach Entfernung des Eisenstabes nicht tönt. Zu Gunsten dieser Vermuthung lässt sich anführen, dass die Platte sich auch dadurch polarisiren lässt, dass sie nahe vor die inducirende Spirale mit ihrem Drahtkern, ohne diesen zu berühren, gehalten wird. Aber dann ist sie dauernd polarisirt. Ohne Eisenplatte, oder mit einer Zinkplatte combinirt, hört man den Eisenstab nicht tönen, wie es wohl bei einem Magnet der Fall ist, was jedoch nichts anderes beweist, als dass die Schwingungen des Eisenstabes, wie bereits bemerkt, ungleich geringer sind, als die eines Magnets.

Das Verhalten von Eisenstäben bedarf noch eingehenderer Untersuchung, als mir bisher anzustellen möglich war. Dasselbe gilt von Eisendrähten. Indem ich mir vorbehalte, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, sollen hier nur noch einige weitere Beobachtungen über die Platten mitgetheilt werden.

Dieselben, einmal polarisirt, bleiben es, soweit meine Beobachtungen reichen, und soweit das Tönen unter denselben Bedingungen hierfür massgebend ist, dauernd unverändert. Im wesentlichen gleich den Weissblechplatten verhalten sich Eisenplatten, doch tönt eine Eisenplatte unter denselben Umständen schwächer als eine Weissblechplatte von derselben Dicke. Dies scheint nicht in den elastischen Verhältnissen, sondern darin begründet zu sein, dass eine Eisenplatte weniger Magnetismus zurückbehält, als eine Weissblechplatte. Denn wenn man erstere mit dem Hufeisenmagnet combinirt, so tönt das System mindestens so stark wie bei Anwendung einer Weissblechplatte.

Noch in einer anderen Hinsicht zeigt eine Eisenplatte ein etwas anderes Verhalten als eine Platte von Weissblech. Diese behält, wie man aus der Intensität des Tönens schliessen muss, mehr remanenten Magnetismus, wenn sie von dem Magnet längs der Pollinie abgezogen wird, als wenn sie abgerissen wird. Bei einer Eisenplatte ist es gerade umgekehrt. Ja, eine Eisenplatte, die durch Auflegen und Abreissen vom Hufeisenmagnet polarisirt worden ist, lässt sich fast völlig depolarisiren, wenn man sie in derselben Richtung auf den Magnet legt und mit mässiger Geschwindigkeit

abzieht. Durch abermaliges Auflegen und Abreissen kann man sie wiederum bis zur ursprünglichen Stärke polarisiren und diese Proceduren beliebig oft mit demselben Erfolge wiederholen.

An einer solchen, auf die genannten Weisen oder durch Anlegen an das Ende eines in einer Magnetisirungsspirale steckenden Eisenstabes polarisirten Eisen- oder Weissblechplatte haftet kaum das leichteste Eisentheilchen; gegen eine Magnetnadel verhält sie sich wie unmagnetisches Eisen, indem sie beide Hälften derselben in allen ihren Punkten anzieht; die hier mitgetheilte Beobachtung ist daher allem Anscheine nach eine äusserst empfindliche Methode, um unter Umständen die geringsten Spuren von remanentem Magnetismus nachzuweisen.

Wie bereits früher erwähnt, muss man, wenn die Platte mit ihrer Ebene senkrecht liegt zur Axe der inducirenden Spirale, also senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien, ganz nahe an dieselbe herangehen, um erstere tönen zu hören. War die Platte noch nicht mit einem Magnet in Berührung, ist sie also nicht polarisirt, so muss man, um sie tönen zu hören, so dicht an die inducirende Spirale herangehen, dass magnetische Anziehungen merklich werden. Es wollte mir scheinen, als ob auch in diesem Falle bei der Axendrehung Intensitätsunterschiede wahrzunehmen seien. Die Unsicherheit des Urtheils in diesem Falle ist dadurch bedingt, dass bei so grosser Nähe der inducirenden Spirale andere Geräusche, wie die des Drahtkernes, die Resonanz des Tisches, auf dem die Spirale ruht, von denen man sich kaum ganz frei machen kann, störend wirken. Ich muss daher diese Frage, wie manche anderen, die hier angedeutet wurden, und zu denen diese Mittheilungen sonst Anlass geben, noch als eine offene ansehen, hoffe später darauf zurückzukommen und lasse es für jetzt auch dahingestellt, ob beide Erscheinungen, das Tönen der Platte bei senkrechter und bei paralleler Lage ihrer Axe zu den magnetischen Kraftlinien, von derselben Art sind.

Für die Eisenmembran des Telephons ergibt sich aus Vorstehendem, dass sie bei senkrechter Lage desselben unter dem doppelten Einfluss der von der inducirenden Spirale

ausgehenden und sie direct treffenden oder an ihr vorbeigehenden und der Kraftlinien, welche, den Magnet durchsetzend, sie gleichfalls treffen oder an ihr vorbeigehen, zum Tönen kommt. Der Hauptantheil an dem Tönen fällt also unter diesen Umständen der Platte zu; dass aber auch die Schwingungen des Magnets einen directen Beitrag hierzu liefern, geht aus der früheren Mittheilung (p. 495) hervor, dass man den Magnet auch ohne Platte, oder mit einer Zink- oder Kupferplatte combinirt, tönen hört.

Alle in dieser Abhandlung beschriebenen Erscheinungen sind von der Richtung, in welcher der Strom die inducirende Spirale umkreist, völlig unabhängig.

Es ist eine Fundamentalthatfache der Lehre von der Electricität, dass diese nicht auf neutrale Körper wirkt; mit anderen Worten heisst dies, dass die Fundamentalerscheinung der Electricität die Induction ist. Analoges gilt vom Magnetismus. Der Magnet vermag nur dadurch das Eisen anzuziehen, dass er es selbst zu einem Magnet macht. Wir haben hier dasselbe an einer anderen Aeusserung des Magnetismus kennen gelernt.

Das eigenthümliche Verhalten der Platten, sowie manche andere der hier beschriebenen Erscheinungen dürfte sich jedoch nach den hergebrachten Vorstellungen über den Magnetismus schwerlich erklären lassen. Hoffentlich lösen weitere Untersuchungen das Räthsel.

Phys. Inst. der Univ. Berlin, Anf. August 1890.

IX. Oscillationen eines weissglühenden Platindrahtes durch wiederholte Stromunterbrechungen.

Ein Vorlesungsversuch;

von Dr. Timoleon Argyropoulos,

Professor der Physik an der Universität Athen.

Ich hatte einen sehr dünnen und 70 cm langen Platindraht horizontal auf ein passendes Gestell gespannt, um ihn durch einen starken electrischen Strom bis zur Weissgluth zu erhitzen, und bewerkstelligte dies durch Planté's secundäre Batterie sowohl, als auch durch den Strom von mindestens 170 Volt, den die Athener electrische Gesellschaft zur Beleuchtung verwendet. Die bedeutende Ausdehnung, die sofort an dem Draht zu bemerken war, brachte mich auf den Gedanken, dass sich eine lebhafte Vibrationsbewegung im Draht bilden müsse, sobald der Strom wiederholt unterbrochen würde. Ich schaltete also in den Kreis einen grossen Interruptor mit selbstthätiger Hammerunterbrechung ein, oder benutzte besser den Stromwechsler, welchen Foucault für die Ruhmkorff'schen Inductionsrollen grössten Kalibers anwendet, und sogleich fing der Draht zu vibriren an, indem er sich in eine Reihe stehender Wellen theilte. Man bemerkt dabei überraschend klar 1, 2, 3 bis 8 von unbeweglich erscheinenden Schwingungsknoten getrennte Wellenbogen.

Vermindert man sehr langsam die Spannung des Platindrahtes, so vermehren sich wie auf Commando die Wellenbogen und spannt man denselben straffer, so vermindern sich die Wellenberge und verschmelzen zu einer grossen Transversalschwingung mit den Knoten an den beiden Stützpunkten des Drahtes. Das Gestell, auf welchem ich den Platindraht einklemmte, hatte zwei Bewegungen; eine um den Draht mehr oder minder zu spannen und die andere um ihn länger oder kürzer zu machen.

Man experimentirt am besten in folgender Weise.

Man nimmt vorerst den Draht recht lang und lässt den Strom (auch der von 45—50 Bunsen-Elementen reicht

dazu hin) durchgehen, indem man im Anfang den Hammer des Interruptors andrückt. Nunmehr verkürzt man den Draht, bis er hell weissglühend erscheint und dann erst lässt man die Stromunterbrechung functioniren, wodurch sogleich die Schwingungen sichtbar werden. Man spannt jetzt den Draht straffer, bis er in eine grosse Schwingung geräth, deren Höhepunkt in der Mitte sich befindet. Ich habe so bis 16 sehr deutliche Wellen durch behutsame Abspannung des Drahtes erhalten.

Es ist einleuchtend, dass man auf diese Weise in höchst eleganter Ausführung die Erscheinungen der Seilschwingungen vor einem grossen Auditorium demonstrieren kann.

Athen, Universitätslaboratorium, im Juni 1890.

X. *Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. W. Hallwachs; von A. Righi.*

Indem ich Hrn. W. Hallwachs für die Schlussworte seiner Bemerkungen¹⁾ verpflichtet bin, worin er anerkennt, was mir an Priorität rücksichtlich der bislang erkannten Gesetze der photoelectrischen Erscheinungen zukommt, gestatte ich mir, noch die folgenden Bemerkungen zu machen.

Wie Hr. W. Hallwachs bestätigt, habe ich zuerst in der Notiz vom 4. März 1888 die Thatsache nachgewiesen, dass ein bestrahlter Leiter eine positive Ladung annimmt. Die richtige Erklärung dieser Thatsache wurde zuerst von ihm am 5. Mai 1888 in einer Mittheilung an die Göttinger Academie und dann von mir in der Notiz vom 1. Juli 1888 in der Acc. dei Lincei gegeben. Damals hatte ich keine Kenntniss von seiner Publication und erst aus dem 8. Heft von Wied. Ann. 1888 und der Julinummer 1888 des Phil. Mag. erfuhr ich, dass er mir zuvorgekommen war. Ich beilegte mich, das Citat seiner Arbeit bei der Correctur des Druckbogens meiner Notiz vom 1. Juli sowie der vollständigen Abhandlung, die am 11. Nov. 1888 der Bologneser Academie vorgetragen wurde, beizufügen. Der Antheil der Priorität, welcher Hrn. Hallwachs zukommt, ist ihm demnach in meinen Publicationen zuerkannt, und ich stehe nicht an, ihm denselben hier nochmals in ausdrücklicher Form zu bestätigen.

Es scheint sonach, dass auf meiner Seite keine „Missverständnisse infolge einer unvollständigen Kenntniss der Bedeutung einiger Worte“ stattgefunden haben — Missverständnisse, in welche übrigens leicht verfallen kann, wer Arbeiten in einer anderen Sprache als der eigenen liest. Als Beispiel will ich gerade ein Missverständniss anführen, von welchem ich nicht weiss, ob es von mir oder von Hrn. Hallwachs herrührt.

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. 40. p. 338. 1890.

In seiner Notiz auf p. 343 des 9. Heftes dieser Annalen sagt Hr. Hallwachs, dass ich „die Proportionalität zwischen dem durch Bestrahlung erzeugten Potential und der an der Oberfläche auftretenden electrostatischen Kraft“ bewiesen habe. Dieser Ausspruch scheint mir — es sei denn, dass ich die Bedeutung der Worte missverstehe — nicht richtig. Was ich bewiesen habe, ist gerade die Unabhängigkeit des erreichten Potentials von der electrostatischen Kraft an der Oberfläche.

In der That habe ich gefunden, dass bei einem Leiter von bestimmter Natur (in Luft von bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes und beleuchtet von wirk-samen Strahlen von gegebener Intensität) die in ihm von den Strahlen erzeugte positive Ladung zu wachsen aufhört, wenn die electrische Dichte an seiner Oberfläche (und folglich auch die electrostatische Kraft) einen bestimmten constanten Werth erreicht hat, während das Potential, auf welches in gleicher Zeit der Leiter gebracht wird, einen beliebigen Werth erreichen kann, je nach der Gestalt, Lage etc. des Leiters.

Ich erlaube mir, das Missverständniss richtig zu stellen, um so mehr, als dasselbe in gleicher Form auch in einer anderen Zeitschrift (Phil. Mag.) wiedergegeben ist.

Bologna, im Juli 1890.

XI. Brechung und Dispersion des Lichtes in einigen Metallen;

von H. E. J. G. du Bois und H. Rubens.

(Aus den Sitzungsber. d. K. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin, vom
24. Juli 1890; mitgetheilt von den Herren Verfassern.)

§ 1. Einleitung. In zwei grundlegenden Abhandlungen¹⁾ hat Hr. Kundt eine Methode beschrieben, mittelst äusserst dünner Prismen die Gesetze der Lichtfortpflanzung in den Metallen zu erforschen. An der Hand dieser Methode ist es ihm gelungen, für eine grössere Reihe von Metallen den Brechungsindex für senkrecht durchgehendes Licht, den ungefähren Betrag der Dispersion, sowie den Einfluss der Temperatur auf ersteren zu ermitteln. Um überflüssige Wiederholungen zu vermeiden, werden wir uns im Folgenden häufig mit Hinweisen auf jene überall zugänglichen Arbeiten begnügen.

§ 2. Wir haben nun, unter Beibehaltung der Methode, auch bei schiefem Durchgange des Lichtes Beobachtungen angestellt, um daraus zunächst für einige wenige Metalle eine empirische Brechungsregel abzuleiten. Ferner haben wir es versucht, die Dispersion unter Benutzung von vier spectral wohl definirten Lichtgattungen möglichst genau zu bestimmen. Dabei beschränkten wir uns auf die experimentelle Untersuchung von Eisen, Cobalt und Nickel, und zwar aus folgenden Gründen.

Einmal haben Hr. Lobach²⁾ und der Eine von uns³⁾

1) Kundt Berlin. Sitzungsber. Febr. p. 255. 1888 u. Dec. p. 1387. 1888; im Folgenden als (A), resp. (B) citirt. Abgedruckt in Wied. Ann. 34. p. 469. 1888 u. 36. p. 824. 1889. Uebersetzt in Phil. Mag. (5) 26. p. 1. 1888.

2) Lobach, Inauguraldiss., Berlin 1890. Wied. Ann. 39. p. 358. 1890.

3) du Bois, Wied. Ann. 39. p. 38. 1890. Phil. Mag. (5) 29. p. 264. 1890.

Werthe für die Dispersion des Kundt'schen, resp. Kerr'schen magnetooptischen Phänomens in eben diesen drei Substanzen geliefert; diese Zahlen beziehen sich auf dieselben, nun auch von uns angewandten Lichtgattungen. Wir hoffen auf diese Weise zur experimentellen Beschaffung streng vergleichbarer metalloptischer Constanten etwas beizutragen.

Sodann gehören die genannten Metalle zu denen, deren electrolytische Darstellung in keilförmigen Schichten bei hinreichender Uebung ohne allzu grosse Schwierigkeiten gelingt. Wir glauben deshalb mit einiger Sicherheit annehmen zu dürfen, dass unsere Präparate an Güte wenig zu wünschen übrig liessen.

Endlich trägt die erhebliche Brechung zur Genauigkeit der Messungen sehr bei. Wir werden übrigens gelegentlich das Verhalten einiger Edelmetalle mit weit geringerem Brechungsindex zu discutiren haben; doch haben wir hierzu keine Versuche angestellt (cf. § 16).

§ 3. Die Versuchsanordnung sowie das Spectrometer waren wesentlich die von Hrn. Kundt bei seinen Versuchen in Berlin benutzten und von ihm beschriebenen.¹⁾ Die Heizvorrichtung wurde von uns nicht angewandt, dafür aber einige specielle Vorkehrungen getroffen, welche an geeigneter Stelle angegeben werden sollen. Zur Ablesung wurde weder, wie früher, der Theilkreis des Spectrometers benutzt, noch ein Ocular mit Fadenmikrometer. Die Einstellungen wurden statt dessen in allen Fällen durch Drehen an der Alhidadenschraube des (zehnfach vergrößernden) Spectrometerfernrohres bewirkt; dadurch wurde bei der Messung der Prismenwinkel das reflectirte Bild des Fadenkreuzes, bei Beobachtung der Ablenkungen das Spaltbild zwischen die Parallelfäden im Ocular eingestellt. Während der eine Beobachter dies ausführte, wurde die Ablesung an der Trommeltheilung der Alhidadenschraube vom anderen mittelst eines Hilfsfernrohres vorgenommen; es entsprach ein Trommeltheil einer Drehung der Fernrohraxe um $4,20''$.

Prismenwinkel und Ablenkungen sind im Folgenden stets

1) Kundt, l. c. (B) p. 1389.

in Bogensekunden angegeben, wie sie aus 20 Einstellungen erhalten wurden. Im allgemeinen wurde vor jedem solchen Satze die Güte der Collimirung geprüft, und zwar durch Beobachtungen an den seitlichen unbelegten Fenstern, in der von Hrn. Kundt¹⁾ vorgeschriebenen Weise.

§ 4. Controlversuche sind von Hrn. Kundt in erheblicher Anzahl angestellt worden.²⁾ Wir haben daher nur zur Prüfung des Collimirverfahrens noch einige Messungen ausgeführt. Eine sehr vollkommene, planparallele Platte von Steinheil wurde derart mit schwarzem Lack überzogen, dass nur vier 0,2 cm breite und 1,0 cm hohe Fenster offen blieben, die ihrer gegenseitigen Lage nach ebenso gruppiert waren, wie die Fenster und Prismenöffnungen unserer Metallpräparate (siehe Fig. 1). Nach der wie üblich ausgeführten Collimirung an den beiden äusseren Fenstern ergaben die beiden inneren nunmehr einen scheinbaren Winkel von 0,2'', eine scheinbare Ablenkung von 0,4''. Eine ganz ähnlich behandelte platinirte Glasplatte gab anstatt dessen die Werthe 1,3'' und 1,8''; dieselbe war als „mittelmässig“ bezeichnet und weniger eben als irgend eine derjenigen, welche unsere Versuchsprismen trugen. Dass letztere Platten mit grosser Sorgfalt ausgesucht und mittelst eines Gauss'schen Oculars geprüft wurden, bedarf kaum der Erwähnung.

Da die Winkel der untersuchten Prismen zwischen 15'' und 25'' lagen³⁾, die Ablenkung aber in weitaus den meisten Fällen über 20'' (bis zu 200'', vgl. § 11) betrug, so war nach den oben angeführten Zahlen die Collimirungsmethode für unsere Zwecke genügend. Was die Bestimmung der Prismenwinkel und Ablenkungen betrifft, so bemerken wir noch, dass diese nicht merklich durch wiederholte innere Reflexion getrübt sein kann. Waren doch die Prismen stets so dick,

1) Kundt, l. c. (B) p. 1390.

2) Kundt, l. c. (A) p. 263—265.

3) Eine einfache Rechnung zeigt, dass die Benutzung von Prismen mit erheblich grösserem Winkel ausgeschlossen ist, wenn man die dünnste Stelle $> 3 \cdot 10^{-6}$ cm, die dickste $< 13 \cdot 10^{-6}$ cm halten will; die mittlere Prismenbreite kann dabei auf 0,15 cm geschätzt werden.

dass eine doppelt starke Schicht fast völlig undurchsichtig gewesen wäre.¹⁾

§ 5. Eine allgemeine Schätzung der erreichten Genauigkeit ist undurchführbar; denn es hat ein jedes Prisma seine besondere Individualität, welche darauf den grössten Einfluss übt. Wir haben daher ausser den endgültigen Werthen (Tab. 2 und 4) auch detaillirtes Beobachtungsmaterial mitgetheilt (Tab. 1 und 3), welches für die Beurtheilung unserer Messungen einen Anhaltspunkt bieten soll.

Unsere Prismen wurden stets in Exsiccatoren verwahrt. Bei dieser Behandlung lässt ihre Haltbarkeit nichts zu wünschen übrig. Beispielsweise fanden wir Prismenwinkel und Ablenkung eines Cobaltprismas (CoIII), welches sechs Monate unberührt gelegen hatte, innerhalb der Fehlergrenzen unverändert. Dasselbe war nach vier Monaten der Fall bei einem Eisenprisma (Fe III), dessen Lackblendung überdies entfernt und durch eine neue ersetzt worden war: nebenbei ein Beweis für die Ebenheit der Flächen, da bei der neuen Blendung sicherlich nicht genau dieselben Flächenstücke blosslagen, wie bei der alten.

Noch sei erwähnt, dass gelegentlich an unseren Prismen auf einem Spectrometer von Schmidt und Hänsch von Hrn. Shea im hiesigen Institute gewisse andere Versuche angestellt wurden; dieselben ergaben dann immer eine sehr befriedigende Bestätigung unserer Resultate.

I. Die Brechung.

§ 6. Messungen der Ablenkung bei schiefem Durchgange des Lichtes durch die Prismen würden an sich wenig Interesse geboten haben. Es lag uns daher zunächst ob, aus dem Gange dieser Messungen in unbefangener Weise zu der Beziehung zu gelangen, welche zwischen den Neigungen der Wellenfront im Metall, resp. in der Luft zur Grenzebene beider Medien stattfinden muss. Dabei sollte jegliche Nebenhypothese vermieden und auch eine Stütze an einer der

1) Vgl. Wernicke, *Pogg. Ann.* 155. p. 88. 1875, auch Rathenau, *Inauguraldiss.* Berlin 1889.

gegenwärtig bestehenden optischen Theorien nicht gesucht werden. Inwiefern wir auf dem so vorgeschriebenen Wege zum Ziele gelangt sind, wird die folgende Behandlung des gestellten Problems zeigen müssen.

§ 7. Bezeichnungen. Zunächst sei bemerkt, dass immer mit genau „parallelem“ Lichte beobachtet wurde, wir es mithin stets mit ebener Wellenfront zu thun haben, deren Normale wir in Bezug auf ihre Richtung in's Auge zu fassen haben. Die Winkel dieser Richtungen mit den Normalen auf den die Luftseite begrenzenden Prismenflächen seien im Metalle mit i_m , in Luft mit i bezeichnet. Es sind dies auch die Neigungen der Wellenfronten zu beiden Seiten der Grenz-ebene Metall Luft. Für den Brechungsindex wählen wir das übliche Symbol n ; derselbe hat einen streng physikalischen Sinn nur dann, wenn das Snellius'sche Sinusgesetz genau oder mit unendlicher Annäherung gilt (vgl. § 12).

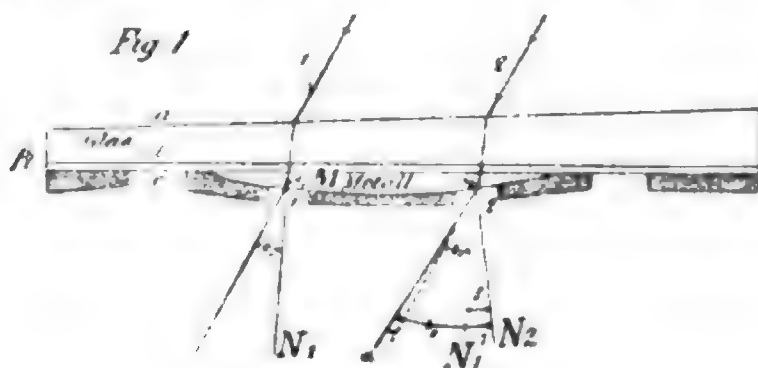
Den mittelst Gauss'schen Oculars direct gemessenen Winkel der Normalen N_1 und N_2 auf beiden Prismenflächen nennen wir in Anlehnung an Hrn. Kundt den „Prismenwinkel“ β ; derselbe ist die Summe der Winkel beider Prismen. Der Winkel zwischen zwei durch je ein Prisma gegangenen, ursprünglich parallelen Lichtbündeln ist die Ablenkung α . Sowohl α als β können für unseren vorliegenden Zweck als unendlich klein betrachtet werden, eine die mathematische Behandlung sehr vereinfachende Eigenschaft.

§ 8. Rechenverfahren. In Fig. 1 ist ein Horizontalschnitt unserer Präparate schematisch dargestellt. Die Prismenflächen sind 1 und 2 numerirt und diese Zahlen den betreffenden Grössen als Indices angehängt. Betrachten wir nun zwei, einander parallele, unendlich dünne Lichtbündel 1 und 2, so ist klar, dass dieselben bis in das Metall M hinein einander parallel bleiben werden; und zwar etwa bis zu den Punkten A_1 und A_2 , welche den Flächen 1 und 2 unendlich nahe liegen. Es bleibt dies offenbar auch dann der Fall, wenn die Glasplatte (resp. auch die Platin-schicht) keilförmig ist. Auch die Vorgänge an den Grenzflächen a, b, c können den Parallelismus beider Bündel in keiner Weise beeinträchtigen. Vielmehr geht dieser erst

durch die Brechung an der vierten Grenze Metall Luft verloren. Daher ist es dieser letzte Grenzvorgang und kein anderer, den wir durch unsere Versuche näher kennen lernen können. Durch ihn muss i eindeutig bestimmt sein, wenn i_m gegeben ist. Für unseren Zweck empfiehlt es sich jedoch eher i als unabhängige Variable zu betrachten, da letzterer Winkel der direct gemessene ist.

Wir setzen daher $i_m = f(i)$, eine zwar vorläufig unbekannte, aber offenbar einwerthige ungerade Function. Aus der Betrachtung der Fig. 1 folgt jetzt sofort:

$$\angle N_1' A_2 N_2 = i_{m_2} - i_{m_1} = di_m = \beta \quad \text{und} \quad i_2 - i_1 = di = \alpha + \beta.$$



Daher: $\frac{di_m}{di} = f'(i) = \frac{\beta}{\alpha + \beta}$ und:

$$(1) \quad f(i) = \int_0^i \frac{\beta di}{\alpha + \beta}.$$

§ 9. Aus unseren Messungen kennen wir die Werthe von α , daher auch von $\beta/(\alpha + \beta)$ für eine Reihe von Werthen von i . Wir erhalten somit in gewissem Sinne eine experimentelle Differentialgleichung einfachster Art, die wir nur zu integrieren brauchen, um zu der gewünschten Beziehung zwischen i_m und i zu gelangen. Das haben wir in der That ausgeführt: Zu den Abscissen i wurden Werthe von $\beta/(\alpha + \beta)$ als Ordinaten aufgetragen, durch diese Punkte eine glatte Curve gezogen, und durch graphische Quadratur die Werthe des Integrals $f(i)$ ermittelt; davon ausgehend, dass $f(0) = 0$ ist, was aus Gründen der Symmetrie zutreffen muss.

§ 10. Falls die Prismen aus gewöhnlicher, durchsichtiger Substanz vom Index n gebildet wären, so gälte das Snellius'sche Gesetz; es wäre:

$$(2) \quad i_m = f(i) = \arcsin \left(\frac{\sin i}{n} \right).$$

Dies gäbe durch Differentiation die expliziten Gleichungen:

$$(3) \quad n = \sqrt{\left\{ \left(\frac{\alpha}{\beta} + 1 \right) \cos i \right\}^2 + \sin^2 i} \quad \text{und:}$$

$$(4) \quad \alpha = \beta \left\{ \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{\cos i} - 1 \right\},$$

welche im Folgenden wiederholt zur Rechnung benutzt werden, je nachdem ausser i und β entweder α oder n als bekannt angenommen werden. Die Discussion der Gl. (4) ergibt noch, dass beim Minimum der Ablenkung (für $i=0$):

$$(5) \quad \alpha = \beta(n - 1) \\ \left[\text{oder } n = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \right]$$

wird und sich daher in dessen Nähe wenig ändert.¹⁾ Wenn i sich dem Werthe 90° nähert, strebt α dem Werthe ∞ zu, wenigstens so lange $n > 1$ ist, also keine Totalreflexion eintritt (vgl. § 15).

§ 11. Die Versuche wurden damit begonnen, dass das Präparat vertical auf dem Spectrometertischchen befestigt wurde. Mittelst der vorhandenen Kreistheilung konnte der Prismennormale jede beliebige Neigung links (+) oder rechts (−) von der Fernrohraxe ertheilt werden. Nach einigen orientirenden Vorversuchen haben wir regelmässige Messungen angestellt bei $i=0^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 65^\circ$, weil in diesen Intervallen die Zunahmen der Ablenkung einigermaassen gleichmässig erfolgten. In einigen Fällen konnten wir noch bei 70° Neigung beobachten; die Ablenkungen sind dann schon sehr beträchtlich; so erhielten wir mit einem Cobaltprisma nahezu $200''$, also über drei Minuten. Jedoch wird dann die Projection der Prismenfläche auf das Fernrohr-objectiv zu schmal und daher das Spaltbild sehr durch Beugung verwaschen, sodass Messungen schwierig und trotz der erheblichen Ablenkung ungenau werden.

1) Vgl. Kundt, l. c. (A) p. 259.

Tabelle 1.
(Prisma Fe III.)

β	Ablenkung α bei der Neigung i :						
	0°	$\pm 30^\circ$	$\pm 40^\circ$	$\pm 50^\circ$	$\pm 55^\circ$	$\pm 60^\circ$	$\pm 65^\circ$
du Bois							
26,1''	51,4''	63,7''	74,7''	91,6''	105,3''	122,5''	147,0''
25,0	50,7	67,5	72,2	107,2	105,7	122,8	159,5
25,5	50,4	—	—	—	—	—	—
—	52,0	—	—	—	—	—	—
25,7	51,1	65,6	73,5	99,4	105,5	122,7	153,3
Rubens							
27,8''	51,5''	65,5''	74,9''	88,5''	114,4''	119,5''	155,5''
23,4	51,2	70,2	71,4	106,8	103,7	137,9	153,5
26,4	53,1	—	—	—	—	—	—
—	53,8	—	—	—	—	—	—
25,9	52,4	67,9	73,2	97,7	109,1	128,7	154,5
Mittelwerthe							
25,8''	51,7''	66,7''	73,3''	98,5''	107,3''	125,7''	153,9''

Die Lichtquelle zu diesen Beobachtungen war ein Linne-
mann'scher Zirkonbrenner mit vorgesetztem rothen Glase.
Beispielshalber geben wir in Tab. 1 eine vollständige Beob-
achtungsreihe wieder. Wie ersichtlich, bestimmte jeder Be-
obachter (aus 20 Ablesungen) eine Ablenkung bei positiver
und eine bei negativer Neigung, welche im Grossen und
Ganzen wesentlich dieselben Werthe ergeben. Der Winkel β
wurde von jedem von uns dreimal, die Ablenkung bei senk-
rechtem Durchgang viermal gemessen, wegen des vorwiegen-
den Einflusses dieser Werthe auf die Endresultate. Die
Mittelwerthe beider Beobachter sind für die nachfolgende
Rechnung verwerthet.

Tabelle 2.
(„Roths“ Licht.)

i	0°	30°	40°	50°	55°	60°	65°
Prisma Fe III; $\beta = 25,7''$; $n = 3,06$.							
α , beob.	51,7''	66,7''	73,3''	98,5''	107,3''	125,7''	153,9''
α (Snellius)	53,0	64,0	74,7	92,8	106,4	125,3	152,0
n , ber.	3,01	3,15	3,02	3,20	3,08	3,07	3,09
i_m , integr.	0°	$9,3^\circ$	$12,0^\circ$	$14,4^\circ$	$15,4^\circ$	$16,3^\circ$	$17,1^\circ$
i_m (Snellius)	0	9,4	12,1	14,5	15,5	16,4	17,2
Diff.	—	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1

(Fortsetzung von Tabelle 2.)

i	0°	30°	40°	50°	55°	60°	65°
Prisma Co III; $\beta = 23,6''$; $n = 3,10$.							
α , beob.	47,0''	61,2''	72,2''	95,1''	113,0''	124,0''	152,4''
α (Snellius)	49,7	59,9	70,0	86,9	99,6	117,2	142,6
n , ber.	{ 3,00	3,15	3,17 }	3,32	3,42	3,24	3,28
i_m , integr.	0°	9,2°	11,8°	14,0°	14,9°	15,7°	16,4°
i_m (Snellius)	0	9,3	11,9	14,3	15,3	16,2	17,0
Diff.	—	—0,1	—0,1	—0,3	—0,4	—0,5	—0,6
Prisma Ni III; $\beta = 27,7''$; $n = 1,93$.							
α , beob.	27,3''	31,3''	36,8''	51,0''	61,2''	84,4''	114,4''
α (Snellius)	25,8	31,9	38,2	48,6	56,7	67,9	83,9
n , ber.	{ 1,98	1,91	1,90 }	1,98	2,02	2,20	2,35
i_m , integr.	0°	14,7°	19,2°	23,1°	24,8°	26,2°	27,3°
i_m (Snellius)	0	15,0	19,5	23,4	25,1	26,6	28,0
Diff.	—	—0,3	—0,3	—0,3	—0,3	—0,4	—0,7

Wir haben uns hier für jedes Metall mit der Untersuchung eines einzigen Prismas begnügt, während wir zu den Dispersionsmessungen je drei Prismen benutzten. Ebensowenig wie bei letzteren eine Abhängigkeit vom Prismenwinkel hervortritt (§ 18), dürfte dies bei schiefem Durchgang der Fall sein; und zudem war es uns hier weniger als dort darum zu thun, durch Häufung der langwierigen Beobachtungen möglichst genaue Constanten zu erhalten.¹⁾

§ 12. Die Resultate sind für alle drei Metalle in Tab. 2 niedergelegt. Aus den beobachteten α (erste Horizontalzeile eines jeden Tabellenabschnittes) sind zuerst nach Gl. (3) Werthe für n berechnet (Zeile 3); und zwar geschah dies nur, um zu entscheiden, ob etwa das Gesetz von Snellius Geltung habe. Für Nickel nehmen die n bei wachsendem i zuletzt unzweifelhaft zu; dasselbe tritt bei Cobalt ebenfalls hervor, wenn auch weit weniger ausgeprägt. Bei Eisen liegen die beobachteten Abweichungen vom Snellius'schen Gesetze sämtlich innerhalb der Fehlergrenze. Indessen ist wohl anzunehmen, dass letzteres Metall sich in dieser Hinsicht nur quantitativ, nicht qualitativ von den beiden verwandten Substanzen unterscheidet.

1) Vgl. übrigens die im letzten Absatze des § 5 erwähnte, hier geübte Controle durch einen unabhängigen Beobachter.

Zugleich mit der Constanz verliert nun aber n auch seinen physikalischen Sinn; auch haben wir die variablen Werthe nur deshalb angeführt, um ihre weitere Ausserachtlassung zu motiviren. Die nunmehr nachgewiesene Abweichung der Metalle vom Sinusgesetz beginnt erst bei Neigungen über 40° schärfer hervorzutreten. Wir glauben den Gang dieser Abweichung klarer darstellen zu können, wenn wir das Verhalten eines jeden Metalles mit demjenigen einer, zu diesem Zwecke eingeführten, idealen durchsichtigen Substanz vergleichen. Und zwar soll letztere durch den Brechungsindex charakterisirt sein, welchen man als Mittel aus den bei 0° , 30° und 40° Neigung für das Metall gefundenen, innerhalb der Fehlergrenze gleichen, n erhält.

Wir haben nun für diese fictiven Substanzen α und i_m nach den Gleichungen (4) und (2), d. h. also nach dem Snellius'schen Gesetze berechnet (Horizontalzeile 2 und 5). Endlich sind die durch die graphische Integration gewonnenen Werthe von i_m für das Metall in Zeile 4 verzeichnet.

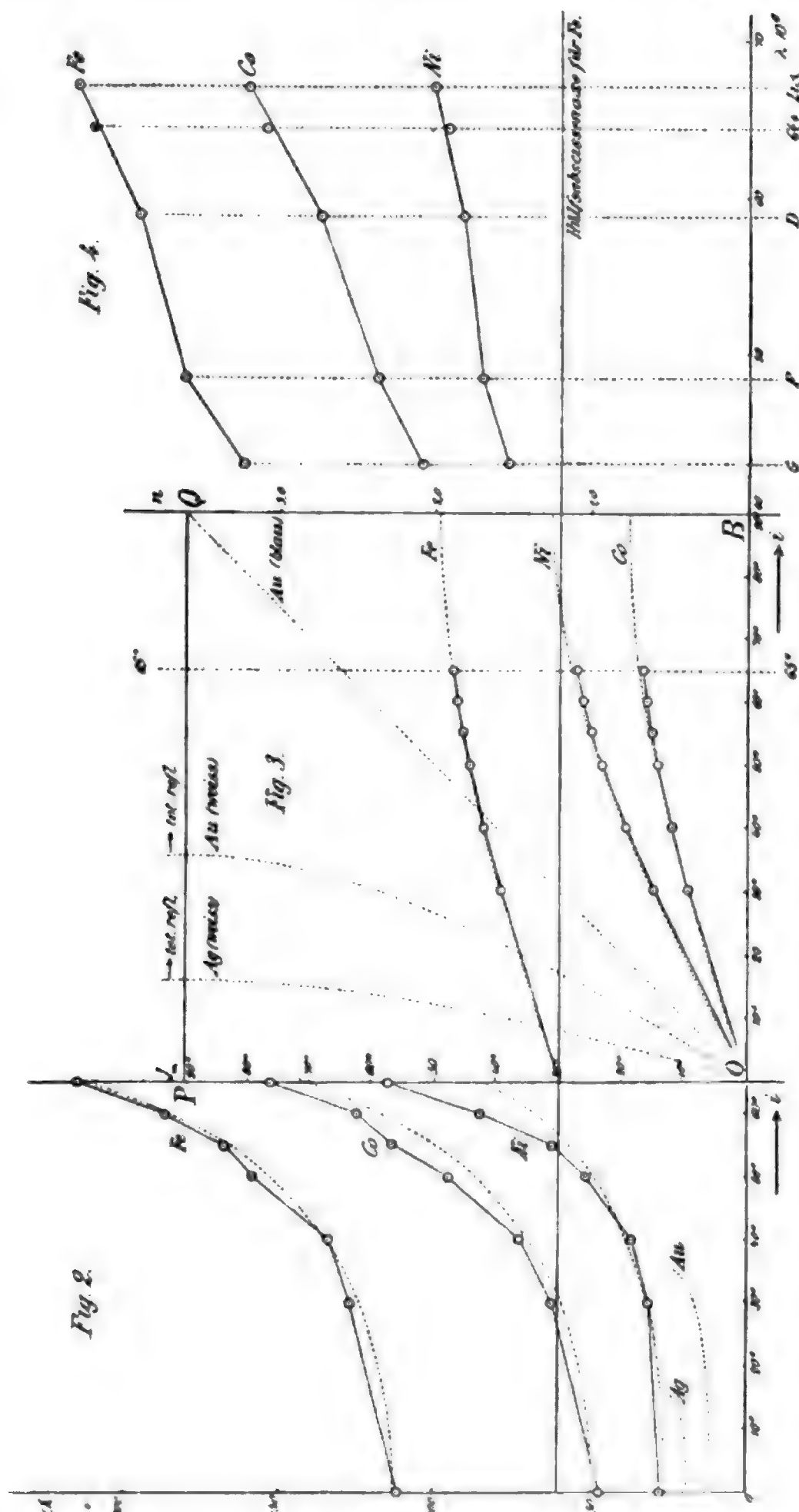
Der besseren Uebersicht wegen haben wir den Inhalt der Tabelle 2 auch graphisch dargestellt. In Figur 2 sind die α als Function von i aufgetragen; und zwar beziehen sich die gestrichelten Curven auf die idealen Substanzen, die gebrochenen Geraden auf die Metalle.¹⁾ Bei Eisen tritt eine Abweichung beider Linien kaum hervor, bei Cobalt und besonders bei Nickel dagegen sehr deutlich.

Ebenso gibt Fig. 3 die Beziehung zwischen i_m (Ordinate) und i (Abscisse); die gestrichelten Curven betreffen wieder die ideale Substanz. Die Punkte $\odot$, welche sich auf die Metalle beziehen, liegen alle etwas mehr nach der Seite der Abscissenaxe, was nur in der kleinen Zeichnung nicht sehr deutlich hervortritt.

§ 13. Zusammenfassung. Folgendes glauben wir nun als festgestellt hervorheben zu können.

1) Wegen des nahe gleichen Verhaltens von Co und Fe, mussten in sämtlichen Fig. 2—4 die Ordinaten der Eisencurven von der höher gelegenen Hilfsabscissenaxe ab gezählt werden, um einer Verwirrung mit den Cobaltcurven vorzubeugen.

I. Bei dem Austritt aus Fe, Co und Ni (und voraussichtlich einer Reihe anderer Metalle) in Luft folgt das Licht



bei geringen Austrittswinkeln zunächst fast genau dem Snellius'schen Sinusgesetz.¹⁾

Es ist daher durchaus statthaft, aus Beobachtungen bei nahe senkrechtem Durchgang, aber auch nur aus solchen, einen Index abzuleiten, wie Hr. Kundt es zuerst gethan hat. Auf dieses Verhalten gründet sich:

II. die mathematische Definition des Brechungsindex der Metalle als $\lim_{i=0} (\sin i / \sin i_m)$.

Der Ausdruck in Klammern unterscheidet sich für die von uns untersuchten Metalle selbst bei beträchtlichen Werthen von i nur wenig von seinem Grenzwerthe.

III. Von den durch diesen Brechungsindex charakterisirten idealen Substanzen weichen die Metalle bei zunehmender Neigung mehr und mehr in dem Sinne ab, dass einem gegebenen i_m ein grösseres i , resp. einem gegebenen i ein kleineres i_m entspricht.

Die Werthe der übrigens geringen Abweichungen gibt unsere Tabelle empirisch (Zeile 6); sie nehmen für die drei Metalle in der Reihenfolge Ni, Co, Fe ab.

§ 14. Die Beobachtungsmethode. Für die Genauigkeit des unseren Messungen zu Grunde liegenden Beobachtungsverfahrens ist der Umstand sehr günstig, dass sich aus den starken Abweichungen in der beobachteten Ablenkung schliesslich nur geringe Aenderungen in der endgültig auf dem Integrationswege erreichten Beziehung ergeben.

Für viele Zwecke mehr qualitativer Art dürfte es sich empfehlen, weiter nur bei grosser Neigung zu beobachten; und zwar ist der geeignetste Winkel etwa 60° ; die Ablenkung beträgt dann etwa das dreifache derjenigen bei senkrechtem Durchgang. Die scheinbare Breite der Prismen dagegen ist nur halbirt ($\cos 60^\circ = 0,500$), sodass noch keine allzu störende Beugung auftritt. Wie gesagt, lassen sich aber Brechungsindices in aller Strenge nur aus Messungen bei senkrechtem

1) Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass dann dieses Gesetz innerhalb derselben Grenzen auch den Austritt in jedes andere durchsichtige Medium beherrschen muss.

Durchgang berechnen; diese Beobachtungsmethode haben wir denn auch für unsere Messungen der Dispersion beibehalten.

§ 15. Andere Metalle. Diese Bemerkungen gelten nur für solche Metalle, welche, wie die untersuchten, einen relativ hohen Brechungsindex haben. Denn ein wesentliches Erforderniss für die Gültigkeit des oben ausgeführten scheint uns darin zu liegen, dass die Werthe von i_m kaum 30° überschreiten, ein Winkel, dessen Cosinus von der Einheit noch wenig abweicht.¹⁾ Bei Fe und Co bleibt i_m sogar unter 20° ; dementsprechend sind auch die Abweichungen vom Snellius'schen Gesetze am grössten bei Nickel, welches den geringsten Index hat.

Wir haben nun auch in Fig. 3 theoretische Curven für Silber und Gold gezeichnet; zunächst unter der Annahme, dass für diese das Sinusgesetz durchweg gilt; und zwar unter Zugrundelegung der Brechungsindices, welche Hr. Kundt²⁾ angibt: Ag (weiss) 0,27; Au (weiss) 0,58; Au (blau) 1,00. Zu letzterem Werthe ist zu bemerken, dass ein solches Material überhaupt nie eine Ablenkung gibt, folglich immer $i_m = i$ bleibt.

Aus jenen theoretischen, das Verhalten von Silber und Gold darstellenden Curven folgt, dass bei $i > 15,66^\circ$, resp. $i > 35,45^\circ$ totale Reflexion eintreten müsste; grössere Austrittswinkel in Luft wären daher unmöglich. Die Ablenkungscurven der Fig. 2 sind für Prismen vom Winkel $25''$ berechnet; sie sollten eigentlich unter der Abscissenaxe liegen, da die Ablenkungen alle negativ werden. Die Curven zeigen, dass auch bei diesen Metallen die numerischen Werthe von α mit i zunehmen müssten, um schliesslich bei den oben angegebenen kritischen Werthen der Abscisse genau den Werth des Prismenwinkels β zu erreichen [vgl. Gl. (4) § 10] und dort ihren Endpunkt zu finden.

1) Wie aus Fig. 3 ersichtlich, wächst i_m nur unbedeutend, wenn i noch von 65° bis 90° zunimmt. Wir hätten daher auch kaum etwas Neues erfahren, wenn bei Neigungen über 65° hinaus untersucht worden wäre.

2) Kundt, l. c. (A) p. 266.

§ 16. Nun lehrt aber die oberflächlichste Betrachtung, dass man durch Silber- oder Goldschichten unter jeder Neigung hindurchsehen kann. Es folgt, dass die oben behufs der Discussion gemachte Annahme des Snellius'schen Gesetzes in diesem Falle durchaus unzulässig ist, selbst als rohe Annäherung.

Eine weitere Verfolgung dieser Versuche erschien aus verschiedenen Gründen zunächst unrathsam. Es liess sich ja vorhersehen, dass die überaus günstigen Bedingungen, welche unserer Methode bei der Untersuchung von Fe, Co und Ni erwachsen, hier in das gerade Gegentheil übergehen müssen. Würde es sich doch nunmehr darum handeln, aus schwachen Aenderungen der ohnedies geringen Ablenkungen die grossen Abweichungen vom Sinusgesetz, welche ja zweifellos bestehen müssen, zu bestimmen. Ohne Verfeinerung der Beobachtungen hätten dahin gerichtete Versuche wenig Aussicht auf Erfolg geboten.

Indessen lässt sich der Verlauf der beiden Silber- und Goldcurven (Fig. 3) vorhersagen. Zunächst tangiren sie die gezeichneten Curven im Anfangspunkte, biegen sich aber immer mehr concav der Abscissenaxe zu und schneiden unter keinen Umständen die Gerade $\overline{PQ}$, da dies totale Reflexion bedeuten würde; endlich müssen sie senkrecht zu $\overline{QR}$ auftreten. Ihr Charakter ist also wesentlich derselbe als der unserer für Ni u. s. w. gefundenen Curven.

II. Die Dispersion.

§ 17. Diese Versuche mussten, wie bereits bemerkt, beim Minimum der Ablenkung ausgeführt werden. In der Spaltebene des Spectrometers wurde ein kleines lichtstarkes Spectrum einer Bogenlampe entworfen. Durch geringe Drehung des Collimatorrohres konnte der Spalt auf beliebig vorgeschriebene Spectralgebiete eingestellt werden. Zu diesem Zwecke war der Spectrometerkreis durch Beobachtung der Spectrallinien von Li, Na und H so ausgewerthet worden, dass die den Wellenlängen von Li. α , D , F und G entsprechenden Einstellungen ein für allemal bekannt waren. Der Brechungsindex wurde nach Gl. (5) (§ 10) berechnet.

Tabelle 3.

du Bois					Rubens				
β	Ablenkung α				β	Ablenkung α			
	Li. α	D	F	G		Li. α	D	F	G
Prisma Co III									
22,4''	48,2''	40,0''	29,8''	25,1''	23,8''	51,4''	48,8''	33,4''	20,0''
21,8	46,2	41,7	36,4	29,0	24,7	52,0	45,5	37,7	28,4
19,5	—	—	—	—	21,6	—	—	—	—
21,2	47,2	40,8	33,1	27,1	23,4	51,7	47,1	35,6	24,2
$n =$	3,23	2,92	2,56	2,27	$n =$	3,21	3,02	2,52	2,04
Mittel $n =$						3,22	2,97	2,54	2,16
Prisma Ni II									
22,2''	17,6''	15,7''	16,8''	10,1''	23,3''	19,7''	21,3''	17,6''	16,4''
22,7	22,0	18,9	15,7	11,4	21,8	23,3	14,2	16,0	9,1
22,3	—	—	—	—	23,4	—	—	—	—
22,4	19,8	17,3	16,2	10,7	22,5	21,5	17,8	16,8	12,8
$n =$	1,89	1,77	1,72	1,48	$n =$	1,96	1,79	1,75	1,57
Mittel $n =$						1,93	1,78	1,74	1,52

Wir geben hier zunächst wieder zwei vollständige Beobachtungsreihen; sie sind in Tab. 3 eingetragen, welche keiner weiteren Erklärung bedarf. Wir untersuchten von jedem Metall drei Prismen, um durch Häufung von Beobachtungsmaterial die Resultate von der Individualität der Präparate und sonstigen Fehlern möglichst frei zu machen.

Tabelle 4.

Nr.		Brechungsindex n				
Farbe Linie		roth Li. α	„roth“ —	gelb D	blau F	violett G
$\lambda \times 10^6$ cm		67,1	64,4	58,9	48,6	43,1
Fe	β	Eisen				
I	17,0''	3,34	—	3,03	2,61	2,23
II	20,9	3,01	—	2,84	2,63	2,15
III	26,0	3,00	—	2,59	2,08	1,78
Mittel A		3,12	3,06	2,72	2,43	2,05
Mittel B		3,02	—	2,71	2,40	2,01
Co	β	Cobalt				
I	13,5''	3,02	—	2,42	2,23	2,01
II	14,5	3,42	—	2,88	2,41	2,14
III	22,3	3,22	—	2,97	2,54	2,16
Mittel A		3,22	3,10	2,76	2,39	2,10
Mittel B		3,22	—	2,86	2,41	2,11

(Fortsetzung von Tabelle 4.)

Nr.		Brechungsindex n .				
Farbe Linie		roth Li. a	„roth“ —	gelb D	blau F	violett G
$\lambda \times 10^8$ cm		67,1	64,4	58,9	48,6	43,1
Ni	β	Nickel				
I	16,5''	2,12	—	1,89	1,71	1,46
II	22,4	1,93	—	1,78	1,74	1,52
III	27,7	2,08	—	1,85	1,68	1,63
Mittel A		2,04	1,93	1,84	1,71	1,54
Mittel B		2,02	—	1,83	1,72	1,56

§ 18. Die Resultate sind in Tab. 4 niedergelegt; die fettgedruckten Werthe bedeuten die arithmetischen Mittel der für die drei Prismen erhaltenen Brechungsindices. Darunter haben wir noch Zahlen angeführt und als Mittel B bezeichnet, welche berechnet wurden, indem wir den an verschiedenen Prismen beobachteten Werthen nach Maassgabe der Grösse des Prismenwinkels verschiedenes Gewicht beilegten. Da die Mittel B gegen die Mittel A im allgemeinen keine gesetzmässigen Unterschiede aufweisen, so folgt, dass die Resultate von dem Prismenwinkel wirklich unabhängig sind.¹⁾ Die Mittel B sind weiter nicht verwerthet, da den Beobachtungen an steileren Prismen aus verschiedenen Gründen kein grösseres Vertrauen gebührt, als denjenigen an flacheren. Auch die Brechungsindices für „rothes“ Licht sind hier nochmals angeführt, wie sie oben (Tab. 2) erhalten wurden; demselben entspricht ungefähr die Wellenlänge $\lambda = 64,4 \cdot 10^{-6}$ cm.²⁾

§ 19. Discussion. Ein Vergleich einiger unserer Zahlen mit den von Hrn. Kundt für Ni und Fe bei angenähert homogenem Lichte gefundenen³⁾ ergibt Folgendes:

1. für Ni eine Uebereinstimmung, welche in Anbetracht des mehr orientirenden Charakters letzterer Werthe und der Unsicherheit in der dem „blauen“ Lichte anzurechnenden Wellenlänge genügend heissen mag;

1) Vgl. Kundt, l. c. (A) p. 264.

2) du Bois, Wied. Ann. 31. p. 956. 1887.

3) Kundt, l. c. (A) p. 266.

2. für Fe Abweichungen, welche am blauen Ende nicht sehr bedeutend sind, gegen Roth aber zunehmen.

Ob diese Abweichungen dadurch erklärbar sind, dass die Kundt'schen Prismen noch Eisenoxyd (geringerer Index, normale Dispersion¹⁾) enthielten, oder etwa die benutzten Eisenbäder nicht chemisch rein waren, lässt sich nicht mehr entscheiden. In Anbetracht der seither von Hrn. Kundt selbst eingeführten Verbesserungen der Methode glauben wir unsere Zahlen für angenähert richtig halten zu dürfen, möchten aber wegen der relativen Schwierigkeit der Beobachtungen keinen zu engen Spielraum für deren Genauigkeit beanspruchen.

In Fig. 4 sind unsere Brechungsindices als Function der Wellenlängen in Luft aufgetragen. Man ersieht daraus, dass der Gang der anomalen Dispersion bei allen drei Metallen analog ist.

Die Werthe für „rothes“ Licht liegen, trotz dessen mangelhafter Homogenität, gut zwischen denen für D und $Li.\alpha$.

Eine einfache Beziehung zwischen dieser Dispersion der Brechung, und derjenigen des Kundt'schen, resp. Kerr'schen Phänomens (vgl. § 2) hat sich nicht ergeben.

III. Schluss.

§ 20. Wir haben uns gleich zu Anfang gegen die Anlehnung an irgend eine der verschiedenen bisher vorgeschlagenen elastischen oder electrischen Lichttheorien verwahrt (§ 6). In vorliegender Arbeit haben wir uns auf die Mittheilung von Thatsachen beschränkt, die sich in einwandfreier Weise aus unseren Versuchen folgern lassen. Nach unserem Dafürhalten ist der Bereich der Thatsachen in der Metalloptik noch zu wenig ausgedehnt, um dieselben mit Erfolg zum Prüfstein der Theorien machen zu können. Die geringfügige Erweiterung, welche wir jenem Bereiche zu geben versucht haben, ändert an dieser Sachlage sehr wenig.

Der experimentellen Erforschung dieses Gebietes ist in neuester Zeit von Hrn. Drude ein werthvoller Beitrag geliefert worden, indem derselbe die beiden gewöhnlichen Re-

1) Kundt, l. c. (A) p. 267.

flexionsconstanten mit bisher kaum angestrebter Sorgfalt für eine grosse Anzahl von Metallen bestimmte. Unter Heranziehung der von ihm mit vertretenen speciellen elastischen Theorie berechnet er sodann aus seinen Messungen Brechungsindices, Extinctionsindices und Reflexionsvermögen, welche er, abgesehen von älteren Autoren, auch mit neueren Angaben von Kundt¹⁾, Wernicke²⁾ und dem Einen von uns³⁾ vergleicht. Von seinen so erhaltenen Brechungsindices sind vier⁴⁾ mit den von uns bestimmten direct vergleichbar, und es ergibt sich auch mit diesen eine gewisse Uebereinstimmung.

Auf unsere Anfrage hin hatte Hr. Drude die Güte auch Messungen an Cobalt, eventuell mit Berücksichtigung der Dispersion, in Aussicht zu stellen. Wir wollen daher diesen bereitwilligst zugesagten weiteren Bestimmungen hier nicht vorgreifen. Dieselben dürften Hrn. Drude zweifellos sicherere Anhaltspunkte für die Beurtheilung etwaiger Uebereinstimmungen oder Abweichungen bieten, als das bis jetzt vorliegende Material zu thun im Stande ist.

Physik. Inst. d. Univ. Berlin, 20. Juli 1890.

1) Kundt, l. c. (A) p. 266.

2) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 75. 1878.

3) Rubens, Wied. Ann. 37. p. 267. 1889.

4) Drude, Wied. Ann. 39. p. 481. 1890. Es handelt sich um die n' (roth) und n (Natriumlicht) für Nickel und Stahl in der Tabelle auf p. 537.

XII. *Ueber krystallinische Flüssigkeiten;* *von O. Lehmann.*

Nach der üblichen Definition des Begriffs Krystall muss ein Krystall nothwendig fest sein. Ich habe nun in einer vorausgehenden Arbeit¹⁾ gezeigt, dass die Anwendung der Definition auf Schwierigkeiten stösst, wenn wir zu deformirten Krystallen übergehen. Ein Krystall hört nicht auf ein solcher zu sein, wenn er verbogen oder verdreht wird, selbst wenn die deformirende Kraft die Elasticitätsgrenze überschreitet, d. h. die Form- oder Structuränderung eine bleibende wird. Der Umstand, dass Flüssigkeiten leicht deformirt werden können, da ihre Elasticitätsgrenze $= 0$ ist, kann also kein Grund sein, die Möglichkeit der Existenz flüssiger Krystalle auszuschliessen, umsoweniger, da der Werth der Elasticitätsgrenze fester Krystalle innerhalb der weitesten Grenzen schwankt und dem Werthe Null sehr nahe kommen kann, ohne dass die optische (electrische) Anisotropie entsprechende Aenderungen erleidet.

Nachdem endlich durch die an obigem Orte besprochenen Versuche nachgewiesen ist, dass chemisch homogene optisch anisotrope Flüssigkeiten existiren, deren Anisotropie nicht durch äusseren Zwang hervorgebracht wird, erscheint es nicht nur möglich, sondern nothwendig, die Existenz flüssiger Krystalle oder krystallinischer Flüssigkeiten zuzugeben, und die Definition des Krystallzustandes entsprechend zu ändern.²⁾

Hieran schliesst sich die weitere Frage, sind diejenigen Flüssigkeiten, welche optisch isotrop sind, nicht krystallinisch oder sind sie regulär krystallisirt?

Bei festen Körpern ist die Unterscheidung zwischen optisch isotropen krystallisirten und amorphen Stoffen insofern einfach, als ersteren die Fähigkeit zukommt, in über-

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 40. p. 401. 1890.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallogr. 1890 unter der Presse.

sättigter Lösung zu wachsen, letzteren nicht. Bei Flüssigkeiten liefert dieses Merkmal keinen sicheren Anhaltspunkt, da dieselben Tropfenform annehmen und das Wachsthum von Tropfen, ähnlich wie das von Gasblasen, nicht ohne weiteres mit dem Wachsen von Krystallen verglichen werden kann.

Es wäre auch denkbar, wie ich bereits andeutete, dass krystallinische Structur in einer Flüssigkeit überhaupt nur dann möglich ist, wenn das System nicht regulär ist, insofern das Zustandekommen dieser Structur nur durch eine Art innerer Oberflächenspannung¹⁾ erklärbar scheint, welche da auftritt, wo verschieden orientirte Molecüle aneinander grenzen. Vermuthlich ist aber die Form regulärer Molecüle sehr nahe kugelförmig, sodass eine genügend grosse orientirende Kraft nicht mehr auftreten kann. Solche Flüssigkeiten wären also krystallinisch, ohne krystallinische (anisotrope) Structur zu besitzen, d. h. es fehlt die Möglichkeit, den Krystallzustand nachzuweisen.

Um nun über diese Frage Aufschluss zu erhalten, stellte ich weitere Vergleiche an zwischen dem Verhalten von Flüssigkeiten und Krystallen. Wie bekannt und in meinem Buche über Molecularphysik näher ausgeführt ist, zeigt sich eine Analogie darin, dass beide Mischungen unter sich und gegenseitig bilden können, ein Unterschied tritt aber insofern hervor, als Bildung von Mischkrystallen nur in sehr seltenen Fällen eintritt, während Mischung von Flüssigkeiten unter sich und Lösung von festen Körpern in Flüssigkeiten ganz gewöhnliche Erscheinungen sind.

Bildung von Mischkrystallen hielt man früher überhaupt nur bei isomorphen Körpern für möglich und betrachtete sie nicht als etwas der Lösung analoges, sondern als eine besondere Art chemischer Verbindungen.²⁾ Ich habe wiederholt darauf hingewiesen, dass dies nicht der Fall ist³⁾, dass die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen strenge von denjenigen nach constanten getrennt werden müssen, wie ja auch im Bereiche der gasförmigen Körper schon

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 427. 1890.

2) Vgl. Kopp, Ber. d. d. chem. Ges. 17. p. 1114. 1884.

3) O. Lehmann, *ibid.* p. 1733 u. Molecularphysik. 2. p. 427.

längst ein strenger Unterschied z. B. zwischen Wasserdampf und Knallgas in der Art gemacht wird, dass man ersteres als chemische, letzteres als physikalische Verbindung oder Mischung betrachtet.

Wenn nun das Mischungs- und Lösungsvermögen in ganz besonderem Maasse den Flüssigkeiten zukommt, dagegen nur in sehr beschränktem Maasse den Krystallen, so erscheint es recht wohl möglich, dass sich vielleicht hierdurch Flüssigkeiten mit Krystallstructur von solchen ohne diese Structur unterscheiden liessen.

I. Lösungsvermögen flüssiger Krystalle.

Der Versuch bestätigte die ausgesprochene Vermuthung. Ich habe versucht mit den am angegebenen Orte beschriebenen krystallinischen Flüssigkeiten andere Flüssigkeiten zu mischen und darin feste krystallisirte Körper (ca. 30 bis 40 verschiedenartige und zwar solche, welche sich in dem Schmelzfluss der betreffenden Substanzen leicht auflösen) zu lösen, indess ohne den mindesten Erfolg. Wurden die fremden Substanzen in dem Schmelzfluss gelöst und nun dieser abgekühlt, so schieden sich die flüssigen Krystalle stets völlig rein als Tropfen in dem Gemenge der übrigen noch flüssigen Substanzen ab, welche erst später ganz wie andere gemischte Schmelzflüsse oder Lösungen erstarrten, bezw. Krystalle ausschieden und zwar liess sich die Reinheit dieser Tropfen mit aller Sicherheit dadurch constatiren, dass beim Erstarren derselben zu der gewöhnlichen festen krystallinischen Modification nicht der geringste Rest fremder Substanz übrig blieb.

Während also diese krystallinischen Flüssigkeiten mit anderen sich nicht zu mischen vermögen, zeigen die drei analog constituirten unter sich das vollkommenste Lösungsvermögen, ganz entsprechend der vollkommenen Mischbarkeit isomorpher Krystalle, während sie sich gegen die ganz oder nahezu flüssigen Krystalle der Reinitzer'schen Präparate ebenfalls völlig indifferent verhalten.

Hinsichtlich der Bildung von Mischkrystallen zeigen die regulären Krystalle gegenüber solchen aus anderen Systemen nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen keinerlei

Vorzug. *Existiren also Flüssigkeiten mit regulär krystallinischer Structur, so ist zu erwarten, dass dieselben ebenfalls nur für sehr wenige andere, namentlich isomorphe Substanzen Lösungsvermögen zeigen, gegenüber den übrigen aber indifferent bleiben, dieselben nicht einmal in beschränktem Maasse in sich aufnehmen.* Alle optisch isotropen Flüssigkeiten zeigen aber, soweit bekannt, durchaus nicht dieses Verhalten, sie vermögen die verschiedenartigsten Körper aufzulösen und sich mit den verschiedensten anderen Flüssigkeiten zu mischen, wenn auch häufig nur in sehr beschränktem Verhältniss. Somit folgt, die Richtigkeit unserer Schlussfolgerungen zugegeben, dass Flüssigkeiten mit einer dem regulären System entsprechenden Structur unter den bekannten Flüssigkeiten nicht vorhanden, somit höchst wahrscheinlich überhaupt unmöglich sind. Damit ist aber natürlich nicht ausgeschlossen, dass die Molecüle alle diejenigen Eigenschaften besitzen, welche die Bildung einer Krystallstructur bedingen würden, falls nicht eben der Aggregatzustand der flüssige wäre.

II. Adsorption flüssiger Krystalle.

In der früheren Abhandlung ist eine Erscheinung beschrieben und versuchsweise erklärt, von welcher gesagt ist, dass, falls sich die Unmöglichkeit regulär krystallinischer Structur des Schmelzflusses ergeben sollte, nach einer anderweitigen Erklärung gesucht werden müsse. Dieser Fall liegt nun vor.

Ich habe zunächst versucht, was geschehen würde, wenn man die in der Flüssigkeit herrschende Structur durch Bewegung derselben stört. Dabei ergab sich ein Resultat, welches nach den früheren Versuchen gar nicht erwartet werden konnte, da bei letzteren vermuthlich wegen zu geringer Dicke der Schicht und Reibung der Gläser aufeinander die vorhandenen Krystallfiguren bei Verschiebung des Deckglases rasch zerstört wurden. Der grösseren Anschaulichkeit halber füge ich hier einige schematisch gehaltene Figuren bei.

Fig. 1 zeigt das ursprüngliche Präparat, bestehend aus dicht aneinander grenzenden, mit unregelmässigen Flächen (wie sie der Zufall beim Zusammentreffen ergab), aneinander stossenden Krystallen, von welchen diejenigen, deren Schwin-





Mit dieser Erklärung stimmt überein, dass die Figur nicht erhalten bleibt, wenn der Schmelzfluss sehr stark erhitzt wird, wobei schliesslich auch die condensirten Häute durch Schmelzen zerstört werden.

III. Isomorphe Mischungen flüssiger Krystalle.

Bei dem besonderen Interesse, welches nach obigem die Bildung von Mischkrystallen flüssiger Krystalle beansprucht, habe ich das Verhalten derselben bei der Umwandlung noch etwas näher untersucht. Für feste Mischkrystalle ist dasselbe bereits bekannt, mag aber an einem neuen, inzwischen aufgefundenen Beispiel hier in Kürze erörtert werden, nämlich bei den Mischkrystallen von Dichlor- und Dibrombenzol.

Bringt man die Schmelzflüsse beider Substanzen in Contact, sodass sich eine breite Mischzone bildet und kühlt dann rasch ab, so erstarrt zuerst das Dibrombenzol in Form nadelförmiger Krystalle. Diese wachsen rasch gegen die Mischzone zu, dann langsamer, bis die Temperatur bis zum Erstarrungspunkt des labilen Dichlorbenzols gesunken ist, dann wieder rasch und ohne auffällige Aenderung in letzteres hinein. Es bilden sich also offenbar Mischkrystalle beider Substanzen, welche am einen Ende aus reinem Dibrombenzol, am anderen aus reinem Dichlorbenzol bestehen.

Wandelt sich nun letzteres in die gewöhnliche stabile Modification um, so schreitet die Umwandlung nur bis zu einer gewissen Grenze vor, da sie durch die Beimischung der isomorphen Substanz wie in analogen Fällen¹⁾ erschwert wird.

Man kann sich die Frage vorlegen, gibt es ein bestimmtes Mischungsverhältniss beider Substanzen, welches die Grenze der Umwandlungsfähigkeit angibt? Ich glaube dies bejahen zu können. Solange die Umwandlung nur im festen Zustande stattfindet, ist allerdings diese Grenze einigermaassen schwankend, insofern z. B. durch mechanische Erschütterung, Temperaturänderung u. s. w. selbst an solchen Stellen noch Umwandlung erzielt werden kann, an welchen die Fähigkeit dazu anscheinend nicht mehr vorhanden war. Lässt man aber das

1) O. Lehmann, *Molecularphysik*. 1. p. 788 u. ff.

Präparat von der Seite her abschmelzen, sodass die Mischzone senkrecht zur Grenze gegen den Schmelzfluss steht und kühlt unmittelbar darauf wieder ab, sodass keinerlei Strömung in dem entstandenen Schmelzfluss eintreten kann, so verschiebt sich die neue Grenze der Umwandlung noch etwas gegen die Seite des Dibrombenzols hin, indess nicht viel, sodass man wohl diese Stellung als die äusserste mögliche betrachten kann. Sie wäre dann identisch mit derjenigen, welche die Krystallisation jeder Substanz aus der Lösung im Schmelzfluss der anderen ergibt.

Ist nicht wie im betrachteten Falle nur eine der beiden Substanzen umwandlungsfähig, sondern sind es beide, so wird entsprechend die Umwandlung von beiden Seiten her gegen die Mischzone fortschreiten, und es wird von der Natur der betreffenden Substanzen abhängen, ob die Grenzen der Umwandlung zusammenfallen oder ob ein nicht (oder erst bei anderer Temperatur) umwandlungsfähiges Zwischenstück übrig bleibt.

Dieser Fall tritt nun gerade bei den flüssigen Krystallen ein, welche sich alle mit sinkender Temperatur in die gewöhnliche feste krystallisirte Modification umwandeln. Der Versuch ergab, dass in diesem Falle ganz andere Verhältnisse eintreten, insofern, da die festen Krystalle keine Mischkrystalle bilden können, jede feste Modification aus der Mischung der flüssigen Krystalle auskrystallisirt wie aus einer Lösung, dass also ganz wie bei Erstarrung zweier in Contact befindlicher mischbarer, aber im übrigen indifferenten Schmelzflüsse die Krystalle gegeneinander zuwachsen und beim Zusammentreffen sich verzinken, indem die einen in die Zwischenräume zwischen den anderen hineinwachsen.

Die Uebergangstemperatur in den festen Zustand in der Mischzone zeigte sich nur bei dem Gemisch von Azoxyphenetol und Azoxyanisol erniedrigt, welche im festen Zustande in beschränktem Maasse Mischkrystalle bilden können. Es stimmt dies überein mit der Erklärung, die ich früher¹⁾ vom moleculartheoretischen Standpunkt für die Erniedrigung

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 25. p. 183. 1885; Molecularphysik 1. p. 739 u. ff.

des Schmelzpunktes durch Mischung zweier Substanzen gegeben habe. Die flüssigen Krystalle haben nicht das Vermögen, die festen aufzulösen, wie es von gewöhnlichen Schmelzflüssen angenommen wurde, somit kann auch die darauf beruhende Erscheinung der Schmelzpunktserniedrigung nicht eintreten.

Wenn eine solche in dem genannten speciellen Fall dennoch eintritt, so liegt der Grund darin, dass in diesem Falle die beiden festen Modificationen in beschränktem Maasse Mischkrystalle bilden können, und zwar das Azoxyphenetol mit der labilen, blassgelben Modification des Azoxyanisols. In der Mischzone geht also das Gemenge der flüssigen Krystalle direct in Mischkrystalle der festen über, und es ist natürlich die Umwandlungstemperatur verschieden, sowohl von der des reinen Azoxyphenetols, wie des reinen Azoxyanisols (labil).

Die Umwandlungstemperatur des ersten ist nach den Bestimmungen Gattermann's = 134° , die des anderen für die stabile Modification = 116° . Für die labile Modification ist sie meinen mikroskopischen Beobachtungen zufolge etwas niedriger (vielleicht = 110°) ganz entsprechend dem Satze, dass labile Modificationen niedrigeren Schmelzpunkt haben, obschon es sich hier nicht um Schmelzung, sondern Uebergang in die flüssig krystallinische Modification handelt. Die Umwandlungstemperatur der Mischkrystalle liegt also niedriger als beide (134° und 110°), vielleicht etwa bei 100° . Man sieht deshalb die Mischzone länger krystallinisch-flüssig bleiben und erst wenn diese (zu 100° angenommene) niedrige Temperatur erreicht ist, erstarrt sie fast plötzlich zu Krystallen von etwas anderem Aussehen als die bereits vorhandenen, zu den Mischkrystallen.

Was die Form dieser anbelangt, so habe ich versucht durch Mischung der Lösungen (in Methylenjodid) darüber Aufschluss zu erhalten, indem die Lösungen in gewohnter Weise¹⁾ in Contact gebracht wurden. Auf Seite des Azoxyanisols schieden sich grosse blassgelbe Blätter aus, welche später von den gelben (farblos-gelb dichroitischen) mono-

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 2. p. 561.

symmetrischen Prismen der stabilen Modification aufgezehrt wurden. Auf Seite des Azoxyphenetols bildeten sich die nadelförmigen Krystalle dieses Körpers und wuchsen regelmässig bis zur Mischzone hin. Dort machten sie Halt und erhielten nun sehr merkwürdige rechtwinklig zu beiden Seiten sich abzweigende Fortsätze, wie sie bei der Nadel *b* in Fig. 3

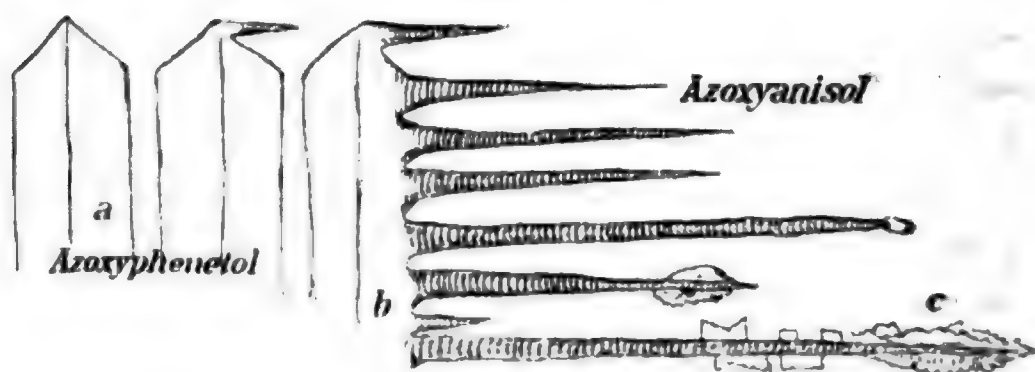


Fig. 3.

gezeichnet sind. Diese Fortsätze verjüngten sich im allgemeinen zu feinen nadelartigen Spitzen, ohne indess eine glatte Oberfläche anzunehmen, welche vielmehr zackig und vielfach quergestreift war. Da, wo die Spitzen in eine an der anderen Substanz reichere Region hineinragten, besetzten sie sich theils regelmässig, theils unregelmässig mit feinen Lamellen der labilen Modification derselben.

Dass diese Fortsätze wirklich Mischkrystalle beider Substanzen seien, wurde daran erkannt, dass sie von den allmählich sich bildenden stabilen Prismen des Azoxyanisols nach und nach aufgezehrt wurden, indess nicht im festen Zustande, sondern nur unter Vermittelung des Lösungsmittels und weit langsamer, als die reinen labilen Krystalle. Auch die grossen Blätter des Azoxyanisols nahmen da, wo sie in die Mischzone hineinwuchsen, etwas von dem Azoxyphenetols auf, wie gleichfalls aus der verminderten Umwandlungsfähigkeit geschlossen wurde.

Hierdurch scheint es erwiesen zu sein, dass die Krystalle wirklich Mischkrystalle waren, und man hat somit auch hier den Satz: „die Umwandlungstemperatur von Mischkrystallen liegt niedriger als die der reinen Substanzen“ in Uebereinstimmung mit anderweitigen Beobachtungen¹⁾ und

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 789.

mit dem Satze über den Schmelzpunkt in Berührung befindlicher Körper.¹⁾

IV. Ueberkühlung flüssiger Krystalle.

Da aus obigem hervorgeht, dass die flüssigen Krystalle ganz entsprechend ihrem Mangel an Lösungsfähigkeit für nicht isomorphe Körper überhaupt die feste Modification nicht in sich lösen können, so wird man bei ihnen alle diejenigen Anomalien nicht beobachten können, welche (den angenommenen Hypothesen entsprechend) ihre Erklärung darin finden²⁾, dass die Erstarrungstemperatur eines Schmelzflusses nicht die eigentliche Umwandlungstemperatur, sondern die Krystallisationstemperatur der Lösung der festen Modification in der flüssigen ist.

Zu diesen Erscheinungen gehört das allmähliche Festwerden überkühlter Schmelzflüsse, das Erstarren zu glasigen oder harzartigen amorphen Körpern. Isolirte Krystalltröpfchen der bei 140° schmelzenden (dritten Substanz), ringsum von Colophonium umgeben, liessen sich zuweilen bis zu gewöhnlicher Temperatur überkühlen. Sie waren dann in der That noch ebenso flüssig, wie bei höherer.

V. Diffusion in krystallinischen Flüssigkeiten.

Gewöhnliche mischbare Flüssigkeiten miteinander in Berührung gebracht diffundiren mehr oder minder rasch ineinander. Bereits früher³⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass für krystallinische Flüssigkeiten die gewöhnlichen hydrodynamischen Gesetze insofern keine Gültigkeit haben, als zu den wirkenden Kräften von selbst noch weitere Kräfte hinzukommen, die einer Art innerer Oberflächenspannung entsprechen und überall da auftreten, wo Flächen mit verschiedener Orientirung der Molecüle aneinander grenzen. Sie verschwinden erst dann, wenn die gesammte äussere und innere Oberflächenenergie ein Minimum geworden ist. Möglicherweise stellen sich diese Kräfte, welche die krystal-

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 24. p. 5. 1884.

2) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 682 u. ff.

3) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 430. 1890.

linische Structur bedingen, auch dem Eintritt der Diffusion entgegen.

Zur Untersuchung der Frage wurde zunächst die Mischung von Azoxyphenetol und Azoxyanisol benutzt, da die erfolgte Mischung leicht durch die Erniedrigung des Erstarrungspunktes controlirbar ist. Bei Ausführung des Versuches war es natürlich nöthig, zu verhindern, dass vom Momente der Berührung an die Temperatur über die Schmelztemperatur, d. h. die Uebergangstemperatur in die isotrope flüssige Modification stieg, denn, wenn auch nur für eine dieser Substanzen diese Temperatur erreicht ist, findet alsbald Lösung der flüssigen Krystalle der anderen in diesem Schmelzfluss statt, und beim Wiederabkühlen krystallisiren naturgemäss aus dieser Lösung (flüssige) Mischkrystalle, der Versuch würde also nichts über die Bildung von Mischkrystallen durch Diffusion aussagen.

Es wurde deshalb zunächst eine kleine Menge des höher schmelzenden Azoxyphenetols unter einem grösseren Deckglas geschmolzen, sodass die Schmelze den Raum unter demselben nur theilweise ausfüllte. Nachdem hierauf wieder Erstarrung eingetreten war, brachte man einige Körnchen des leichter schmelzbaren Azoxyanisols an den Rand des Deckglases und erhitze bei fortwährender Beobachtung im polarisirten Lichte bis zur Umwandlung in die flüssig krystallinische Modification, welche sich durch Capillarwirkung alsbald in den noch freien Raum unter das Deckglas hinein zog und mit dem erstarrten Azoxyphenetol in Berührung kam. Nun wurde die Grenzlinie auf einen bestimmten Mikrometertheilstrich eingestellt und die Temperatur längere Zeit constant gehalten.

Es ergab sich, dass die Grenzlinie fortwährend nach der Seite des Azoxyphenetols hin wandert, dass also die Krystalle desselben sich in dem flüssig krystallinischen Azoxyanisol auflösen. Da Bildung von Mischkrystallen nur zwischen den flüssigen Modificationen möglich ist, und auch bereits bekannt ist, dass die Umwandlungstemperatur beim Contact zweier verschiedener Stoffe niedriger wird, so muss man diesen Vorgang jedenfalls so auffassen, dass nicht direct das feste Azoxyphenetol zur Auflösung gelangt, sondern

dass sich an der Grenze das flüssig krystallinische bildet und dieses allmählich in das flüssig krystallinische Azoxy-anisol diffundirt.

Der Versuch wurde mit genau gleichem Erfolge bei Azoxyphenetol und der dritten sehr leicht schmelzbaren Substanz wiederholt.

Damit scheint erwiesen zu sein, dass das Vermögen fester Körper Mischkrystalle zu bilden genau dem Vorgange der Mischung oder Diffusion bei flüssigen Körpern entspricht.¹⁾

Karlsruhe, 17. August 1890.

1) Vgl. auch van t'Hoff, Zeitschr f. phys. Chem. 5. p. 322. 1890.

XIII. *Beitrag zur geometrischen Krystallographie;* von *Eug. Blasius.*

Eine Reihe von krystallographischen Problemen eignet sich ausgezeichnet zur Behandlung mit den Methoden der reinen Geometrie. Die Theorie der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme konnte auf diese Weise durchgeführt werden, und ihr schlossen sich naturgemäss die Theorien der secundären Zwillingsbildung und der Formänderungen an, die Hr. O. Lehmann verschiedentlich beobachtete, wenn eine Substanz aus einer Modification in die andere überging.¹⁾ Es war bisher Sitte, jede derartige krystallographische Aufgabe gesondert zu betrachten, und daraus haben sich manche Vortheile ergeben. Nicht ohne Nutzen lässt sich aber auch der andere Weg betreten und das einzelne Problem als Specialfall einer allgemeineren Aufgabe behandeln. Man erkennt dann besser den inneren Zusammenhang von Gesetzen, die bisher für jeden Fall immer wieder auf's Neue abgeleitet werden mussten. Natürlich zeichnet sich jeder einzelne Fall durch besondere Eigenschaften aus, die auch einer speciellen Untersuchung überlassen bleiben können — im Sinne einer methodischen Bearbeitung des Ganzen ist es aber gewiss wünschenswerth, erst die gemeinsamen Gesichtspunkte kennen zu lernen, und diese liegen in der Betrachtungsweise der neueren Geometrie sehr nahe. Genau dieselben Sätze, welche für die Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme aufgezählt wurden und deren synthetische Beweise wir zum grossen Theil Hrn. Burmester verdanken, haben eine viel allgemeinere Bedeutung für die Krystallographie, als ihnen bisher eingeräumt wurde, und es ist der Zweck des vorliegenden Aufsatzes, auf diese Sätze und Methoden als auf die gemeinsame Grundlage vieler besonderen Probleme der Krystallographie hinzuweisen. Es kann kaum daran gezweifelt werden, dass auch umgekehrt

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 22. p. 528 — 549. 1884. u. Zeitschr. f. Kryst. 11. p. 140—146. 1885.

die Erfordernisse des einzelnen Falles geeignet sind, Fragen anzuregen, deren geometrische Behandlung durch ihre Anwendung auf praktisch krystallographische Aufgaben manchen rein theoretischen Erörterungen gegenüber einen gewissen Reiz besitzt. Das ganze System wird sich vielleicht erst langsam aufbauen, die principiellen Schwierigkeiten sind aber in den meisten Fällen nicht gross; denn es handelt sich nahezu ohne Ausnahme um die Anwendung der Lehre von den affinen Räumen.

§ 1. Geometrie der Krystallform. Allgemeine Gesetze.

Wir können mit dem Grundgesetz der Krystallographie beginnen; denn schon bei dessen Behandlung stösst man auf das allgemeine Princip. Dieses Gesetz wird im Allgemeinen als Gesetz der rationalen Indices bezeichnet. Möbius¹⁾ hat dafür folgende zwei Ausdrücke gefunden:

„Hat man vier Ebenen, von denen keine drei einer und derselben Geraden parallel sind, und werden die von einem der vier Durchschnittspunkte D je dreier der vier Ebenen ausgehenden drei Durchschnittslinien DA , DB , DC von der vierten Ebene in A , B , C und von einer fünften in A' , B' , C' geschnitten, so nenne man, wenn die zwei Verhältnisse zwischen den drei Verhältnissen

$$DA:DA', \quad DB:DB', \quad DC:DC'$$

rational sind, die fünfte Ebene $A'B'C'$ aus den vier ersteren *arithmetisch ableitbar*. Werden ferner zu den vier ersteren Ebenen andere nach und nach hinzugefügt, dergestalt, dass jede neue mit zweien der gegenseitigen Durchschnittslinien der bereits vorhandenen Ebenen parallel ist, so heisse jede dieser neuen Ebenen aus den vier ersteren *geometrisch ableitbar*. Es lässt sich alsdann zeigen, dass jede aus den vier ersteren arithmetisch ableitbare Ebene aus ihnen auch geometrisch ableitbar ist, und umgekehrt jede geometrisch ableitbare Ebene es auch arithmetisch ist.“

Die letztere Fassung, nämlich die der geometrischen Ableitung, ist unmittelbar der Ausdruck der geometrischen That-

1) Möbius, Ber. üb. d. Verh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Cl. 1. p. 65. 1849. Abgedruckt Crelle's Journ. f. d. reine u. angewandte Math. 43. p. 365. 1852 u. Gesammelte Werke. 2. p. 351. 1886.

sachen, welche man längst in dem Zonenzusammenhange der Krystallflächen erkannt hat. Möbius selbst wurde auf die Beziehung, in der die Krystallographie zu seinen früheren Arbeiten über die geometrischen Netze steht, erst durch die Arbeiten Grassmann's aufmerksam und hat sich auch nicht eingehender damit beschäftigt. Ein Umstand scheint deshalb übrig geblieben zu sein, der wenigstens in formaler Hinsicht nicht ganz erledigt ist. Hr. Liebisch gibt nämlich einen Beweis für die erwähnte Behauptung von Möbius über die Identität der geometrischen und arithmetischen Ableitung und sagt dann¹⁾: „Der im Vorstehenden mitgetheilte Beweis wurde zuerst von A. F. Möbius in dem für die neuere Geometrie bahnbrechenden Werke: Der barycentrische Calcul 1827 gegeben, insofern derselbe in dem Abschnitte über das geometrische Netz in der Ebene S. 266 ff., Systeme von Geraden und Punkten der Ebene, welche die Eigenschaft der Flächen und Kanten eines Krystalls besitzen, arithmetisch und geometrisch aus je vier unter ihnen ableitbar zu sein, behandelte.“ Mit diesem Satze würden wir aber zugleich die Möbius'schen Definitionen fallen lassen müssen, denn er selbst wendet die Ausdrücke geometrisch und arithmetisch ableitbar weder auf seine Netze in der Ebene, welche auf vier Stücke aufgebaut werden, noch auf die Netze im Raume, denen fünf Stücke zu Grunde liegen, an. Das wahre Analogon zu dem im Raume aus dem Tetraëder $ABCD$ durch geometrische und arithmetische Ableitung gewonnenen System muss in der Ebene aus einem Dreieck ABC construirt werden, indem man Parallelen zu den Seiten zieht u. s. w. Werden die Seiten CA und CB von einer vierten Geraden $A'B'$ in den Punkten A' und B' geschnitten, so heisst die vierte Gerade aus den drei ersteren arithmetisch ableitbar, wenn das Verhältniss zwischen den Verhältnissen

$$CA:CA', \quad CB:CB'$$

rational ist. Auf jeder Ebene des räumlichen Systems liegt ein solches ebenes System.

Man geht nun allen Schwierigkeiten aus dem Wege, wenn man beachtet, dass das System der krystallographischen Ebenen

1) Th. Liebisch, Geometrische Krystallographie. p. 30. 1881.

aus einem Möbius'schen räumlichen Netze dadurch entsteht, dass wir zu diesem die unendlich ferne Ebene rechnen. Die Construction stützt sich dann wieder auf fünf Ebenen und ist genau dieselbe wie für die übrigen Netze. Alle Krystallnetze sind infolge dieser Definition untereinander affin, denn wir können sie so aufeinander beziehen, dass sich ihre unendlich fernen Ebenen und je vier im Endlichen befindliche Ebenen entsprechen. Man sieht so, wie die affine Verwandtschaft geradezu schon mit dem Grundgesetz der Krystallographie verwoben ist.

Wir bezeichnen ein Möbius'sches Netz, dem die unendlich ferne Ebene angehört, als ein krystallographisches Netz. Es ist in der Natur der Sache begründet, dass man in vielen Fällen bei krystallographischen Untersuchungen mit einem Ebenenbündel auskommt, indem man durch einen Punkt Parallelen zu allen Ebenen und Kanten des Krystalls legt. Alle Ebenenbündel des krystallographischen Netzes müssen nämlich congruent und ihre homologen Ebenen parallel sein; denn jede Netzebene des einen Bündels schneidet die unendlich ferne Ebene in einer zum Netze gehörigen Geraden, und legt man durch den Mittelpunkt des anderen Bündels und diese unendlich ferne Gerade eine Ebene, so gehört auch diese zum Netze und ist der ersteren parallel. Wir können einen derartigen Ebenenbündel einen krystallographischen Ebenenbündel nennen, haben dabei aber zu beachten, dass nicht nur das krystallographische, sondern auch das allgemeine Möbius'sche Netz solche Ebenenbündel enthält, allerdings sind die verschiedenen Bündel im allgemeinen Netze weder parallel noch congruent. Die Construction des Ebenenbündels hängt mit derjenigen des Netzes natürlich eng zusammen. Die Möbius'sche geometrische Ableitung geht aus von vier Ebenen, welche ein Tetraëder bilden. Es werden dann parallel zu je zwei Kanten neue Ebenen gelegt, die ebenfalls zum System gerechnet werden, und so fährt man fort, indem man immer wieder parallel zweien Schnittlinien von Systemebenen neue Ebenen legt, die zum System gerechnet werden. Ebenen von derselben Stellung erhält man, wenn man vier Ebenen parallel den vier ersten Ebenen durch einen Punkt legt und nun einfach neue Ebenen des Systems construirt, indem man durch

je zwei Schnittgeraden der vier Ebenen neue Ebenen legt u. s. f., denn man erhält schrittweise nach diesem Verfahren Stücke, welche denen parallel sind, die man auf die andere Weise erhalten hat. Die Construction im Ebenenbündel entspricht ganz dem Constructionsverfahren von Möbius für das Netz in der Ebene und kann direct projectivisch auf dasselbe zurückgeführt werden. In dem citirten Satz von Liebisch ist, wenn wir von der Terminologie absehen, dieser Zusammenhang ausgedrückt. Auf ihn kann man das Studium der Quenstedt'schen und allgemein derjenigen Projectionsarten gründen, bei welchen die Lage der Krystallflächen durch Geraden in der Ebene dargestellt wird. Das eigentliche räumliche Netz, abgeleitet aus fünf Punkten des Raumes, hat für die Krystallographie keine unmittelbare Bedeutung. Es steht allerdings mit den krystallographischen Netzen in collinearer Beziehung.

Das Analogon zu dem krystallographischen Netze im Raum ist, wie wir gesehen haben, in der Ebene ein Netz, dem ausser dreien im Endlichen gelegenen Geraden auch die unendlich ferne Gerade angehört. Legt man durch irgend einen Punkt P der Ebene zu den drei im Endlichen gelegenen Geraden a, b, c parallele Gerade a', b', c' , so können die durch P gehenden Parallelen zu den übrigen Geraden des Netzes auch erhalten werden, indem man zu den drei Geraden a', b', c' die vierten harmonischen sucht, diese zum System rechnet und dann fortgesetzt zu je drei Systemgeraden die vierten harmonischen sucht. Es ist ja die Construction des Netzes nichts anderes als eine fortgesetzte lineare Construction am Vierseit, welche der harmonischen Beziehung zu Grunde liegt. Den Punkt P können wir als Spur der Axe einer Zone auffassen und die construirten Geraden als die Schnitte der dieser Zone angehörenden Krystallflächen. Diese kurze Ableitung führt uns zu einer Auffassung der krystallographischen Zone, die unabhängig von dem Zahlenbegriff nur so viel wie die reine Geometrie voraussetzt. Wir definiren nämlich:

Die Gesammtheit der Ebenen, welche man aus drei durch eine Gerade gehenden Ebenen durch fortgesetzte Construction der vierten harmonischen erhält, sind die krystallographischen Ebenen einer Zone.

Man gelangt zu der Gesamtheit, wenn man von drei beliebigen Ebenen derselben ausgeht.

Die sonst gebräuchliche Zonendefinition stützt sich auf den rationalen Werth des anharmonischen Verhältnisses von irgend vier Flächen, schliesst sich also enger an die arithmetische, als an die geometrische Ableitung an.

An diesem Punkte erkennt man übrigens, dass die Grundlagen der geometrischen Krystallographie mit denen der Geometrie der Lage übereinstimmen. Hr. F. Klein¹⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich in v. Staudt's Darstellung der Projectivität eine Lücke befindet. Er selbst und die Hrn. Lüroth, Zeuthen und Darboux haben dann diesem Gegenstande eine eingehendere Untersuchung gewidmet.²⁾ Es wurde für die Grundgebilde bewiesen, dass man „durch immer wiederholte Construction eines vierten harmonischen Elementes das ganze Gebilde in der Weise mit Elementen überdecken kann, dass in jedem noch so kleinen vorgegeben Segmente mindestens ein construirtes Element liegt.“³⁾

Damit war für die Elemente, die Hr. Klein kurz die rationalen nennt, die Frage erledigt. Es gelang auch die irrationalen Elemente durch v. Staudt's Definition zu umfassen, aber nur durch weniger directe Schlüsse. Einfach gestaltet sich die projectivische Beziehung auf diesem Wege nur so weit sie sich mit den rationalen oder krystallographischen Elementen befasst.

Von Wichtigkeit für das krystallographische Netz, sowohl wie für die allgemeineren ist der Satz, dass die Fundamentalstücke, von denen man bei der Construction ausgeht, keine Ausnahmerolle spielen, dass man also dasselbe System erhält, wenn man gleichviel andere beliebig gewählte Stücke des Systemes zu Grunde legt. Wir beweisen diesen Satz zunächst für das allgemeine Möbius'sche Netz in der Ebene; der Beweis ist dann direct auf den Ebenenbündel zu übertragen; der geometrischen Allgemeinheit halber mag aber auch der syn-

1) F. Klein, Mathem. Ann. 6. p. 132. Note. 1873.

2) Mathem. Ann. I. c. u. 7. p. 531. 1874; 17. p. 52. 1880.

3) Auch Möbius hatte den Beweis geführt, dass er sich durch die Construction im Netze jedem Punkte beliebig nähern könne.

thetisch geometrische Beweis für das allgemeine Möbius'sche Netz hinzugefügt werden.

Vorausgesetzt werde, dass aus den Geraden a_1, b_1, c_1, d_1 die Geraden a_2, b_2, c_2, d_2 linear construierbar sind. Unser Beweis ist geführt, wenn wir zeigen können, dass umgekehrt a_1, b_1, c_1, d_1 aus a_2, b_2, c_2, d_2 linear construirt werden können. Wendet man genau dasselbe Constructionsverfahren auf a_2, b_2, c_2, d_2 an, welches dazu diente, um diese aus a_1, b_1, c_1, d_1 abzuleiten und welches wir als gegeben betrachten, so erhält man vier neue Geraden a', b', c', d' . Beziehen wir dann in der gemeinsamen Ebene der sämtlichen Geraden zwei ebene Systeme Σ' und Σ'' so aufeinander collinear, dass die Geraden a_2, b_2, c_2, d_2 des Systemes Σ'' den Geraden a_1, b_1, c_1, d_1 des Systemes Σ' entsprechen, so entsprechen die Geraden a', b', c', d' von Σ' den Geraden a_2, b_2, c_2, d_2 von Σ'' . Geht man von diesen letzteren nämlich a', b', c', d' und a_2, b_2, c_2, d_2 aus, so kommt die Construction von a, b, c, d darauf hinaus, diejenigen Geraden in Σ' zu finden, welche in Σ'' den Geraden a_2, b_2, c_2, d_2 entsprechen, eine Aufgabe, die durch lineare Construction zu lösen ist.¹⁾

Wir gehen zum Beweis für den Raum über. Seien $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ die Ebenen, von denen die Construction ausgeht $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2, \varepsilon_2$ die durch die Construction erhaltenen $\alpha', \beta', \gamma', \delta', \varepsilon'$ diejenigen, die man auf demselben Wege aus $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2, \varepsilon_2$ construiren kann. Wir beziehen wieder zwei Systeme Σ' und Σ'' derart aufeinander collinear, dass die Ebenen $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \delta_1, \varepsilon_1$ von Σ' den Ebenen $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2, \varepsilon_2$ von Σ'' entsprechen. Dann entsprechen auch $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2, \varepsilon_2$ von Σ'' beziehungsweise $\alpha', \beta', \gamma', \delta', \varepsilon'$ von Σ' . Wir haben also wieder den Beweis zu führen, dass, wenn $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2, \varepsilon_2$ und $\alpha', \beta', \gamma', \delta', \varepsilon'$ gegeben sind oder mit anderen Worten $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2, \varepsilon_2$ und das Constructionsverfahren, wie diese Ebenen aus $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \delta_1, \varepsilon_1$ erhalten wurden, $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \delta_1, \varepsilon_1$ linear construierbar sind. Wir können den Beweis auf die analogen Verhältnisse in der Ebene zurückführen. Die Ebenenbüschel $\alpha' \beta'$ und $\alpha_2 \beta_2$ sind in den Systemen Σ' und Σ'' derart aufeinander projectivisch bezogen, dass α_2, β_2 und die durch den

1) Wiener, Darst. Geometrie. p. 248. u. 233. 1884.

Schnittpunkt der Ebenen $\gamma_2, \delta_2, \epsilon_2$ gelegte Ebene des zweiten Büschels bzw. den Ebenen α', β' und der durch den Schnittpunkt von $\gamma', \delta', \epsilon'$ gelegten Ebene des ersten Büschels entsprechen. Die beiden Ebenenbüschel schneiden die Ebene γ' in zwei zum Netze gehörigen projectivischen Strahlenbüscheln, deren Mittelpunkte S' auf der Axe $\alpha_2 \beta_2$ und S'' auf der Axe $\alpha' \beta'$ sein mögen. Durch lineare Construction ist es jetzt möglich, diejenige Gerade g' des Büschels S' zu finden, welche in S'' der Schnittgeraden g'' der durch den Punkt $\gamma_2, \delta_2, \epsilon_2$ gehenden Ebene η'' des Büschels $\alpha' \beta'$ entspricht. Die Ebene η' des Büschels $\alpha_2 \beta_2$, welche durch g' gelegt wird, enthält den Schnittpunkt der Ebenen $\gamma_1, \delta_1, \epsilon_1$. Die Ebenen η' und η'' sind collinear, indem der Geraden $\alpha' \beta'$ und den Spuren der Ebenen $\gamma', \delta', \epsilon'$ auf η' die Gerade $\alpha_2 \beta_2$ und die Spuren der Ebenen $\gamma_2, \delta_2, \epsilon_2$ auf η'' entsprechen. Unsere Aufgabe, in der Ebene η' den Punkt (nämlich $\gamma_1 \delta_1 \epsilon_1$) zu finden, der dem Punkte $\gamma_2 \delta_2 \epsilon_2$ in der Ebene η'' entspricht, lösen wir dadurch, dass wir aus dem Punkte $\gamma' \delta' \epsilon'$ das ebene System η'' auf die Ebene η' projeciren. Dann haben wir auf einer Ebene η' zwei dem Netze angehörige collineare Systeme, und die Construction des Punctes $\gamma_1 \delta_1 \epsilon_1$ ist ganz nach dem oben erwähnten Verfahren (Wiener l. c.) durchzuführen. Ebenso wie den Schnittpunkt der drei Ebenen $\gamma_1, \delta_1, \epsilon_1$ können wir natürlich auch die übrigen Schnittpunkte der fünf Ebenen $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \delta_1, \epsilon_1$, also diese selbst construiren.

Die vorausgehenden Untersuchungen, sowohl für den Raum, wie für die Ebene ergeben nicht nur die Möglichkeit aus irgend fünf, bzw. vier Elementen des Systems das ganze Netz zu construiren, sondern man erkennt aus ihnen auch direct das Constructionsverfahren, um aus den abgeleiteten Formen, wenn der Weg der Ableitung gegeben ist, auf die ursprünglichen Elemente zurückzukommen.

Es würde zuweit führen, hier die Anwendbarkeit der geometrischen Methoden auf die allgemeinen und speciellen Möbius'schen Netze genau zu verfolgen. Eine solche Untersuchung könnte ja das ganze Gebiet der Geometrie der Lage begreifen; aber einige wenige Punkte in Bezug auf die Netze mögen doch hervorgehoben und andere Sätze nachgetragen

werden, die sich nicht auf die Constructionen im Netze beschränken.

Die Construction des ebenen Netzes ist nur eine verallgemeinerte Construction des vollkommenen Vierecks oder Vierecks. Da Möbius die collineare Verwandtschaft überhaupt durch die Netze erhielt, so ist es ja natürlich, dass die Bestimmungsstücke in beiden Fällen übereinstimmen. Als Elemente bei der collinearen Beziehung dienen in jeder Ebene¹⁾ vier Punkte, oder ein Punkt und drei Strahlen, oder vier Strahlen, oder endlich ein Strahl und drei Punkte. Demgemäss kann man bei der Construction des krystallographischen Bündels ausgehen von vier Kanten, einer Kante und drei Flächen, vier Flächen oder einer Fläche und drei Kanten. Die reciproke Beziehung zwischen den Punkten und Geraden einer Ebene kennt man auch in der Krystallographie schon länger in dem dualen Verhältniss der Kanten und Flächen.

Man stösst bei den Constructionen im Netze auf viele interessante Figuren. Beispielsweise gehe man von dem Viereck $ABCD$ aus, Fig. 1 (Reye I. Fig. 16, Taf. I.) AB und CD

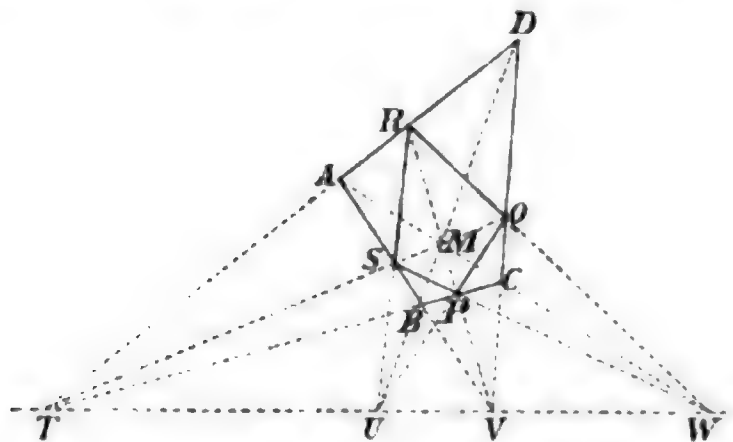


Fig. 1.

mögen sich in V , BC und DA in T schneiden. Die Gerade TV treffe AC in W und BD in U . Verbindet man T und V mit dem Schnittpunkte M von AC und BD und bezeichnet die Schnittpunkte der

Verbindungsgeraden mit den Seiten des Vierecks $ABCD$ als $PQRS$, so schneiden sich PQ und RS in V , QR und SP in W , und sowohl das Sechseck $ASPCQR$, wie das Sechseck $BPQDRS$ haben die Eigenschaft, zu gleicher Zeit Brianchon'sche und Pascal'sche Sechsecke zu sein.

Andere Constructionen im Netze führen zu den cyclisch-

1) Schröter, Theorie d. Oberflächen zweiter Ordnung u. d. Raumcurven dritter Ordnung als Erzeugnisse projectivischer Gebilde. p. 246.

projectivischen Gebilden.¹⁾ Auf diese und die damit zusammenhängenden Gegenstände soll hier nur beiläufig hingewiesen werden.

Wieder andere Constructionen im krystallographischen Ebenenbündel führen auf Kegelflächen zweiter und höherer Ordnung. Untersuchen wir zum Beispiel diejenigen Kanten, in welchen sich die homologen Flächen zweier Zonen von gleicher Art schneiden in einem Octanten des regulären Systems. Die Axen der Zonen von gleicher Art werden in dem Octanten, entsprechend der regulären Symmetrie, die Lage haben, wie die Normalen auf sechs in dem Octanten gelegenen Flächen eines 48-Flächners (Fig. 2). Eine beliebige Zone ist perspectivisch zu denjenigen

unter den fünf anderen, zu welchen sie sich direct in symmetrischer Lage befindet, und der Schnitt entsprechender Ebenen zweier solcher Zonen ist einfach die dazwischen liegende Symmetrieebene, in Bezug auf welche sie symmetrisch sind. Ordnet man die sechs Axen, so wie man auf dieselben trifft, wenn man dem Umfange des Octanten nach-

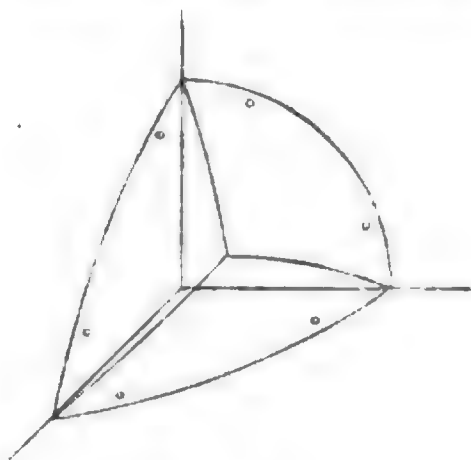


Fig. 2.

geht, so ist jede Zone symmetrisch zu ihren beiden Nachbarn und zu der, jederseits durch zwei andere getrennten Zone, dagegen nicht symmetrisch zu den beiden übrigen. Die sechs Zonen zerfallen also in zwei Gruppen von drei Zonen. Die Zonen der beiden Gruppen wechseln miteinander ab, und jede Zone ist symmetrisch zu den drei Zonen der anderen Gruppe, aber nicht symmetrisch zu den zwei übrigen Zonen der Gruppe, der sie selbst angehört. Die Zonen einer Gruppe erzeugen zu zweien, da wir sie als projectivisch gleiche Ebenenbüschel auffassen können, orthogonale Kegel.²⁾ Also die Kanten, in welchen sich die entsprechenden Ebenen zweier gleichwerthiger

1) Vgl. Wiener, Lehrb. d. darst. Geometrie. p. 367. die l. c. angegebenen und andere Arbeiten v. Lüroth, ferner H. Wiener, Reine geometrische Theorie der Darstellung binärer Formen durch Punktgruppen auf der Geraden. Darmstadt 1885.

2) Schröter, l. c. p. 70.

Zonen schneiden, liegen entweder auf einer Ebene oder auf einem orthogonalen Kegel. Die in letzterem Falle erhaltenen Strahlen oder Krystallkanten haben unter anderem die Eigenschaft, dass das Verhältniss der Sinus ihrer Neigungswinkel zu zwei in Bezug auf den Kegel conjugirten Strahlen ein constantes ist.¹⁾

Von Sätzen, die nicht direct mit den Netzen zusammenhängen, und zum Theil als Nachtrag zu den, in den früheren Aufsätzen gegebenen Sätzen aufgefasst werden können, seien noch Folgende erwähnt.

„Wenn zwei concentrische und collineare Strahlenbündel einen Ebenenbüschel (d. h. jede Ebene desselben) entsprechend gemein haben, so haben sie auch einen Strahlenbüschel entsprechend gemein.“²⁾

und umgekehrt:

„Wenn zwei concentrische und collineare Strahlenbündel einen Strahlenbüschel entsprechend gemein haben, so haben sie auch einen Ebenenbüschel entsprechend gemein.“³⁾

„Es giebt im Allgemeinen höchstens vier Punkte, in welchen je vier homologe Ebenen von vier beliebigen projectivischen Ebenenbüscheln sich schneiden.“⁴⁾

„In zwei collinearen Strahlenbündeln gibt es im Allgemeinen unendlich viele Paare homologer Ebenen, die einander rechtwinkelig schneiden; dieselben bilden zwei Ebenenbüschel II. Ordnung.“⁵⁾

Auch mag hier kurz auf einige Formeln hingewiesen werden, deren Einfachheit ihre Aufnahme in sonst synthetisch gehaltene Arbeiten veranlasste:

„In zwei projectivischen Ebenenbüscheln gibt es zwei besondere Paare entsprechender Ebenen:

$$\sigma \text{ und } \sigma_1, \quad \tau \text{ und } \tau_1,$$

von der Art, dass sowohl σ und τ , als auch σ_1 und τ_1 zu einander rechtwinkelig sind; diese *entsprechenden rechtwinkeligen Ebenenpaare* sind immer reell vorhanden und die einzigen ihrer

1) Schröter, l. c. p. 73.

2) Reye, Die Geometrie der Lage. 2. p. 16.

3) Reye, l. c. 2. p. 17.

4) Reye, l. c. 2. p. 93.

5) Reye, l. c. 2. p. 263.

Art; ist $\xi\xi_1$ ein beliebiges Paar entsprechender Ebenen in den beiden projectivischen Ebenenbüscheln, so bleibt das Product:

$$\operatorname{tg}(\sigma\xi) \cdot \operatorname{tg}(\tau_1\xi_1) = c.$$

von constantem Werthe, ebenso wie das Product:

$$\operatorname{tg}(\tau\xi) \cdot \operatorname{tg}(\sigma_1\xi_1) = \frac{1}{c},$$

und c heisst die Potenz der projectivischen Beziehung.¹⁾

In zwei collinearen Bündeln entsprechen sich bekanntlich zwei rechtwinklige Dreikante (bei der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme die thermischen Axen). Sie mögen rst beziehungsweise $r_1s_1t_1$ heissen.

„Aus den entsprechenden rechtwinkligen Dreikanten und Dreiflachen fliessen noch metrische Relationen, welche die collineare Beziehung in gleicher Weise beherrschen, wie die constante Potenz die projectivische Beziehung einstufiger Gebilde. Seien x und x_1 ein beliebiges Paar entsprechender Strahlen der beiden collinearen Bündel; dann wird die Ebene $[rx]$ zur entsprechenden Ebene $[r_1x_1]$ haben; es sind aber r und r_1 die Axen zweier Ebenenbüschel, für welche die Ebenenpaare $\sigma\tau$ und $\sigma_1\tau_1$ die entsprechenden rechtwinkligen Ebenenpaare (p. 10) sind, folglich gilt die Relation:

$$\operatorname{tg}([rx][rs]) \operatorname{tg}([r_1x_1][r_1t_1]) = \text{const.}$$

oder, wenn wir statt eines Winkels das Complement desselben setzen, können wir anstatt des constanten Products auch den constanten Quotienten setzen; ähnliche Relationen gelten auch für die beiden übrigen Axenpaare ss_1 , tt_1 ; wir erhalten also drei Constanten:

$$(I) \quad \begin{cases} \operatorname{tg}([rx], [rs]) \cdot \operatorname{tg}([r_1x_1], [r_1t_1]) = k_1 \\ \operatorname{tg}([sx], [st]) \cdot \operatorname{tg}([s_1x_1], [s_1r_1]) = k_2 \\ \operatorname{tg}([tx], [tr]) \cdot \operatorname{tg}([t_1x_1], [t_1s_1]) = k_3, \end{cases}$$

die aber, wie wir leicht erkennen, nicht voneinander unabhängig sind, sondern von denen eine durch die beiden anderen ausgedrückt werden kann.“

Es findet nämlich die Beziehung statt:

$$k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 = 1.$$

Dieselben Formeln lassen sich übrigens auch direct auf

1) Schröter, l. c. p. 10.

2) Schröter, l. c. p. 381.

das System der Normalen zu den Krystallflächen anwenden; denn auch dieses System bleibt sich bei den Veränderungen, welche wir studiren, immer collinear.

Fassen wir drei concentrische collineare Strahlenbündel in's Auge, also etwa drei Phasen bei der thermischen Ausdehnung oder sonst einer Veränderung eines Krystalls, so erzeugen diese drei Bündel eine Kegelfläche dritter Ordnung¹⁾, in deren Strahlen sich je drei homologe Ebenen der drei Bündel schneiden. Wenn die Situationslinien oder atropischen Linien²⁾ bei den Veränderungen, welche durch die drei Phasen gegeben sind, dieselben bleiben, so zerfällt der Kegel dritter Ordnung.

Andere Sätze, welche für die Veränderungen einer Ebene gelten, die sich collinear bleibt, sind noch von Hrn. Burmester³⁾ aufgestellt. Dieselben lassen sich direct auf den collinear-veränderlichen Strahlenbündel übertragen. Von diesen Sätzen seien hier nur zwei erwähnt⁴⁾:

Bewegen sich vier Strahlen eines collinear-veränderlichen Strahlenbündels derart, dass sie vier collineare Strahlenbüschel erzeugen, von denen vier entsprechende Strahlen auf den selbstentsprechenden Ebenen zweier Systemphasen liegen, so bleiben drei Systemstrahlen, die Collineationsstrahlen (Situationsstrahlen, atropische Linien) und die drei durch sie bestimmten Ebenen, die Collineationsebenen, fest; alle beweglichen Systemstrahlen erzeugen collineare ebene Strahlenbüschel, von denen entsprechende Strahlen auf den

Bewegen sich vier Ebenen eines collinear-veränderlichen Ebenenbündels derart, dass sie vier collineare Ebenenbüschel erzeugen, von denen vier entsprechende Ebenen sich in einem selbstentsprechenden Strahl zweier Systemphasen schneiden, so bleiben drei Systemebenen, die Collineationsebenen (Situationsebenen, atropische Ebenen) und die drei durch sie bestimmten Schnittgeraden, die Collineationsstrahlen, fest; alle beweglichen Systemebenen erzeugen collineare Ebenenbüschel erster Ordnung, von denen entspre-

1) Reye, 2. p. 204. 1882.

2) Vgl. Wied. Ann. 22. p. 541. 1884.

3) L. Burmester, Zeitschr. f. Math. 19. p. 463. 1874.

4) L. Burmester, l. c. p. 484 ff.

Situationsebenen liegen und deren Träger die Verbindungsebenen homologer Strahlen zweier Systemphasen sind; alle beweglichen Systemebenen umhüllen Kegelflächen, welche die drei Situationsebenen berühren; alle auf einer beweglichen Systemebene liegenden Strahlen bewegen sich auf den Tangentialebenen der von dieser Systemebene umhüllten Kegelfläche.

chende Ebenen durch die Collineationsstrahlen gehen und deren Axen die Schnittgeraden homologer Ebenen zweier Systemphasen sind; alle beweglichen Systemstrahlen beschreiben Kegelflächen, welche durch die Collineationsstrahlen hindurchgehen; alle durch einen beweglichen Systemstrahl gehenden Ebenen umhüllen die Strahlen der von diesem Systemstrahl beschriebenen Kegelfläche.

Die beiden Bewegungsformen nennt Hr. Burmester für die Ebene die *geradlinige* und die *kegelschnittlinige Bewegung*.

Bei keiner von den beiden Bewegungen ist es möglich, dass ausser den Collineationsebenen (Situationsebenen, atropische Ebenen) ein rechtwinkliges Dreikant existirt, welches unverändert bleibt. Bei der ersten Bewegung würde sich eine Kante des Dreikants in einer Ebene ϵ bewegen, die gegenüberliegende Seitenfläche müsste daher einen Ebenenbüschel erster Ordnung beschreiben, dessen Axe die Normale von ϵ ist, und dies lässt sich nicht mit der Thatsache vereinigen, dass jede Ebene nach obigem Satze eine Kegelfläche beschreibt, welche die drei Collineationsebenen berührt. Bei der zweiten Bewegung muss eine Seite des Dreikants einen Ebenenbüschel erster Ordnung beschreiben. Die gegenüberliegende Kante durchläuft daher einen Strahlenbüschel in der zur Axe des Ebenenbüschels normalen Ebene, kann also nicht, wie der Satz es verlangt, eine Kegelfläche beschreiben, welche durch die drei Collineationsstrahlen geht.

Die beiden behandelten Fälle der Bewegung entsprechen den beiden Fällen der Veränderung räumlicher Systeme, welche in dem früheren Aufsätze (Satz 36 und 37) erwähnt wurden.

Es wird vielfach im Folgenden nicht nöthig sein, die nicht krystallographischen Linien und Ebenen von den anderen zu unterscheiden. Man kann die ganzen Strahlen- und Ebenen-

büschel und Bündel ebenso wie in der synthetischen Geometrie als stetige Erzeugnisse der Bewegung von Strahlen und Ebenen ansehen. In analytischer Formulirung kommt das darauf hinaus, auch die irrationalen Indices zuzulassen. Man hat dies verschiedentlich schon gethan, aber es ist nicht allgemein üblich. Principiell lässt sich nichts dagegen einwenden, die Richtung der optischen Axen, der Wärmeleitungsaxen, der thermischen Axen auch in solchen Fällen durch Indices auszudrücken, wo diese, wie es für die weniger symmetrischen Systeme die Regel ist, irrational werden. Eine derartige Bezeichnungsweise dürfte sogar in vielen Fällen consequenter sein und manche Vorthelle bieten, da nicht selten bei der jetzt meist gebräuchlichen Festlegung derartiger Richtungen durch Winkelgrößen Rechnungen erforderlich werden, um die gegenseitige Lage der besagten Richtungen und der Flächen des Krystalls zu übersehen. Die Geometrie der eigentlichen Netze, bei denen also auf die lineare Construirbarkeit der Stücke aus gegebenen Elementen das Hauptgewicht zu legen ist, ist noch nicht so weit ausgebildet, wie die übrigen für unsere Zwecke nöthigen Gebiete der Geometrie. Dass aber auch die eigentlichen Netzconstructions in vielen Fällen eine leichte Anwendung finden, kann man gleich bei der Behandlung von einigen der nächsten Sätze über Symmetrie und die orthogonalen Büschel und Bündel ersehen.

§ 2. Symmetrie. Orthogonale Büschel und Bündel.

Sind in einem krystallographischen Strahlenbüschel erster Ordnung zwei aufeinander senkrechte Strahlen vorhanden, so ist das Büschel symmetrisch zu denselben. Denn seien t und s die aufeinander senkrechten, p ein beliebiger anderer Strahl des Büschels. Dann schliesst der Strahl p' , der durch t und s von p harmonisch getrennt ist, mit t und s dieselben Winkel ein, wie p selbst, d. h. jeder Strahl p besitzt einen bezüglich t und s symmetrischen Strahl, welcher ebenfalls zum Büschel gehört. Der Satz überträgt sich nach projectivischen Grundsätzen unmittelbar auf den Ebenenbüschel. Denn sind drei Ebenen eines Büschels gegeben, von denen zwei aufeinander

1) Reye, Geometrie der Lage. 1. p. 37.

senkrecht stehen, so ist die dritte Ebene durch die beiden ersteren harmonisch getrennt von einer Ebene, welche in Bezug auf die beiden ersteren zu ihr symmetrisch liegt; folglich:

Sind in einem krystallographischen Ebenenbüschel zwei aufeinander senkrechte Ebenen vorhanden, so ist der Ebenenbüschel symmetrisch in Bezug auf diese Ebenen.

Wenn senkrecht zu einer krystallographischen Ebene eine krystallographische Kante vorhanden ist, so ist die Ebene eine Symmetrieebene des krystallographischen Netzes.

Die Ebene heiße ϵ , die Kante n . Durch n und irgend eine beliebige andere Kante a legt man eine Ebene, welche ϵ in der krystallographischen Kante s schneidet. Construirt man dann denjenigen Strahl a_1 , welcher von a durch s und n harmonisch getrennt ist, so ist a_1 ebenfalls eine krystallographische Kante und liegt zu a in Bezug auf n sowohl, wie auf die Ebene ϵ symmetrisch. Man erkennt also zugleich, dass n eine zweizählige Axe der Symmetrie für das Netz sein muss.

Durch wiederholte Anwendung des vorigen erhält man ferner noch den folgenden Satz:

Sind in einem krystallographischen Ebenenbündel drei aufeinander senkrechte Ebenen vorhanden, so sind es Symmetrieebenen des Bündels.

Im engsten Zusammenhang mit diesen Sätzen über Symmetrie stehen noch einige Sätze über orthogonale Büschel und Bündel.

Sind in einem krystallographischen Ebenenbüschel zwei Paare senkrechter Ebenen vorhanden $\sigma\sigma_1$ und $\tau\tau_1$, so können wir die Ebenen des Büschels einander derart involutorisch zuordnen, dass die Ebene σ der auf ihr normalen σ_1 , die Ebene τ der auf ihr normalen τ_1 zugeordnet ist. Wir haben es dann mit einem rechtwinkligen, involutorischen Ebenenbüschel zu thun. Wenn also irgend eine Ebene ϵ eine krystallographische Ebene der Zone, d. h. etwa aus σ , σ_1 und τ ableitbar ist, so muss dieselbe Ableitung auf σ_1 , σ und τ_1 angewandt zu der Ebene ϵ_1 führen, welche auf ϵ senkrecht steht und ebenfalls eine krystallographische Ebene des Büschels ist. Also:

Sind in einem krystallographischen Ebenenbüschel zwei Paare aufeinander senkrechter Ebenen vorhanden, so sind un-

endlich viele solcher Paare vorhanden. Jeder krystallographischen Ebene des Büschels entspricht eine andere krystallographische Ebene des Büschels, welche zu ihr senkrecht liegt.

In dem Ebenenbündel gilt ein analoger Satz:

Wenn in einem krystallographischen Bündel zwei voneinander ganz verschiedene rechtwinkelige Dreikante oder Dreifläche vorhanden sind, so sind deren unendlich viele vorhanden.

Wir können sogar die Grenze enger ziehen. Denn ist in einem krystallographischen Bündel ein rechtwinkeliges Dreikant r, s, t vorhanden und ausserdem eine Kante a , welche auf einer Krystallfläche α senkrecht steht, so können wir die Kanten r, s, t den ihnen gegenüberliegenden Seiten ρ, σ, τ und die Kante a der Ebene α in einem orthogonalen Polarbündel zuordnen, welches dadurch völlig bestimmt ist. Ist dann irgend eine krystallographische Ebene β aus ρ, σ, τ und α abgeleitet, so führt die reciproke Construction aus r, s, t und a auf eine zu β normale Krystallkante b .

Ist in einem krystallographischen Ebenenbündel ein rechtwinkeliges Dreikant vorhanden und ausserdem eine Krystallkante zu einer Krystallfläche normal, so steht auf jeder Krystallkante eine Krystallfläche senkrecht und umgekehrt.

Vorausgesetzt ist bei dem vorigen Satze nur noch, dass nicht die Krystallkante a in einer der Ebenen ρ, σ, τ liegt oder die Fläche α durch eine der Kanten r, s, t geht.

§ 3. Transformation der Indices.

Noch weniger als Fragen der Symmetrie scheinen sich auf den ersten Blick zu einer synthetischen Behandlung die Probleme der Transformation der Indices zu eignen; trotzdem ist es mit Hülfe rein geometrischer Methoden vielfach leicht, die allgemeinen Verhältnisse derartiger Aufgaben und ihre Beziehungen zu den übrigen krystallographischen Gebieten zu erkennen. Wir ordnen bei der Transformation der Indices vier Ebenen eines Ebenenbündels vier anderen Ebenen zu. Das Ebenenbündel mit transformirten Indices ist projectivisch dem ursprünglichen. Daraus ergeben sich eine ganze Reihe von allgemeinen Sätzen.

Es gibt in dem ursprünglichen und in dem transformirten

System mindestens eine Kante und eine Ebene, höchstens drei Kanten und drei Ebenen, welche gleich bezeichnet bleiben.

Die entsprechenden Strahlen und Ebenen sind in der Theorie der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme als atropische bezeichnet worden.

Es gibt ein Paar homologer rechtwinkliger Dreikante in dem ursprünglichen und dem transformirten Systeme.

Zu jeder Ebene ε einer Zone lässt sich eine andere Ebene ε_1 finden, derart, dass die mit ε und ε_1 gleichbezeichneten Ebenen des transformirten Systemes denselben Winkel einschliessen wie ε und ε_1 .

In jeder Zone gibt es zwei im allgemeinen nicht krystallographische Ebenen, welche aufeinander senkrecht stehen, und deren homologe Ebenen im transformirten Systeme ebenfalls aufeinander senkrecht stehen.

Bei einer Transformation gibt es zwei Zonen, in denen je zwei gleichbezeichnete Ebenen vor und nach der Transformation dieselben Winkel einschliessen. Ebenso gibt es zwei Ebenen, in denen alle gleichbezeichneten Kanten die gleiche gegenseitige Neigung haben. Die Axen der genannten Zonen liegen in einer Seitenfläche des oben erwähnten rechtwinkligen Dreikantes und symmetrisch zu den zwei in derselben gelegenen Kanten desselben.

Bei zwei Transformationen gibt es in einer Zone nur zwei gleichbezeichnete Ebenen, welche denselben Winkel einschliessen.

Bei drei Transformationen gibt es im allgemeinen in einer Zone keine derartigen Ebenen.

Diejenigen Kanten (diesmal krystallographische), in welchen sich die gleichbezeichneten krystallographischen Ebenen einer Zone und der transformirten Zone schneiden, liegen auf einer Kegelfläche II. Ordnung.

§ 4. Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme.

Elastische Deformation.

Das Problem der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme ist früher schon nach den Methoden der synthetischen Geometrie untersucht worden.¹⁾ Es repräsentirt den allge-

1) l. c.

meinsten Fall der Veränderungen, welche mit Hülfe der Lehre von der Affinität behandelt werden kann. Ausser dem Hinweis auf die in § 1 vorausgeschickten Sätze, welche entweder ganz allgemein oder unter gewissen beschränkenden Voraussetzungen gültig sind, gehört noch hierher die Berichtigung einer Auffassung, welche ich von anderen übernommen hatte und die wohl allgemein getheilt wird, dass man nämlich die Möglichkeit einer Veränderung der thermischen Axen bei verschiedenen Temperaturintervallen erst in neuerer Zeit eingesehen habe. Neumann hat in einem Briefe¹⁾, der später allerdings wohl ganz übersehen wurde, von dieser Möglichkeit gesprochen: „in allen Krystallen gibt es drei aufeinander rechtwinkelig stehende *thermische Axen*, die sich verschieden ausdehnen, wodurch allein alle Winkelveränderungen hervorgebracht werden. Es wäre möglich, obgleich nicht wahrscheinlich, dass dieses *thermische Axensystem* mit der Temperatur eine Bewegung hätte; denn der Satz bezieht sich nur auf je zweierlei Temperaturen.“

In der engsten Beziehung zu den Problemen der Wärmeausdehnung, geometrisch sogar identisch sind die Aufgaben über die homogenen elastischen Veränderungen krystallisirter Körper sowohl wie amorpher. Es würde zu weit führen, diese Analogie hier eingehend zu behandeln und die Gesammtheit der anwendbaren Sätze wieder aufzuzählen. Ausserdem ist auch die Beziehung schon öfter erwähnt worden.²⁾

§ 5. Secundäre Zwillingsbildung.

Auch für dieses Problem gelten, wie früher³⁾ bemerkt wurde, die allgemeinen Sätze. Es soll nur noch auf einige Punkte aufmerksam gemacht werden, bei denen sich die Uebereinstimmung besonders auffallend herausgestellt hat. Auf den ersten Blick erkennt man, dass die beiden Kreisebenen⁴⁾, nämlich diejenigen Ebenen, in welchen bei der Deformation

1) Neumann, Pogg. Ann. 24. p. 390. 1832.

2) l. c. u. Neumann, Vorles. üb. d. Theorie d. Elasticität. Leipzig 1885. p. 114.

3) Ztschr. f. Kryst. p. 146. 1885.

4) Reye, Geometrie d. Lage. 2. p. 267. Aufg. 33.

keine Verzerrung stattfindet, auf denen also alle Figuren sich ähnlich bleiben, sich hier wiederfinden in den beiden Ebenen, welche in diesem besonderen Falle nicht nur von Verzerrungen frei, sondern sich absolut gleich bleiben.¹⁾ Die eine der beiden Ebenen ist Gleitfläche und Zwillingssebene erfährt also auch keine Lagenänderung, die andere wird am stärksten verschoben. Von noch grösserem Interesse ist es, dass sich auch die Zonen, in denen keine Verzerrung stattfindet und welche im allgemeinen Falle als isogonale Zonen bezeichnet wurden, wieder hier ergeben. Die Axe der einen Zone ist Schiebungsrichtung, die andere Zone hat Hr. Mügge als Grundzone bezeichnet. Es ist gewiss richtiger, diese Verhältnisse in ihrem einfachen Zusammenhang mit den allgemeinen Grundgesetzen zu betrachten, als dieselben für besonders charakteristisch für den einzelnen Fall zu halten. Auch das rechtwinkelige Dreikant oder Dreiflach, welches bei der Deformation ungeändert bleibt, werden wir im vorliegenden Falle leicht wiederfinden. Die Schnittgerade der beiden Kreisebenen ist die eine Kante, die beiden anderen liegen in der dazu senkrechten Ebene und halbiren die Winkel der Kreisebenen.

Diejenige Ebene muss eine Kreisebene sein, welche sich bei einer einfachen Schiebung um eine zur Gleitrichtung senkrechte Gerade dreht und dieselbe Neigung zur Gleitfläche wieder erlangt. Der zur Drehungsaxe normale Strahl dieser Kreisebene, liegt in der zu beiden Kreisebenen normalen Ebene und hat zu der einen dieselbe Neigung vor und nach der Schiebung. Es ist also dieser Strahl die Axe der einen isogonalen Zone.²⁾ Wenn, wie hier, die Axe der einen isogonalen Zone in eine Kreisebene fällt, so thut es auch die andere.

Uebrigens ist die Lage, in welcher sich die Ebenen eines Ebenenbündels, dessen Centrum fest bleibt, vor und nach der Deformation befinden, ein Beispiel für den oben erwähnten Satz, dass wenn zwei concentrische collineare Bündel einen Ebenenbüschel I. Ordnung entsprechend gemein haben, sie dann auch einen Strahlenbüschel I. Ordnung entsprechend ge-

1) O. Mügge, N. Jahrb. f. Min. Geol. etc. Beil.-Bd. 6. p. 274. 1889.

2) Schröter, l. c. p. 391.

mein haben müssen, und umgekehrt. In unserem Falle ist der entsprechend gemeine Ebenenbüschel die Zone der Gleitrichtung, während der Strahlenbüschel in der Ebene der Gleitfläche liegt. Man nennt Strahlenbündel in solcher gegenseitiger Lage perspectivisch.¹⁾ Die Lage bleibt auch dann perspectivisch, und zwar im gewöhnlichen Sinne perspectivisch, d. h. entsprechende Strahlen schneiden sich alle auf Punkten einer Ebene, wenn wir die Bündel so in der Richtung der *Axe* des entsprechend gemeinen Ebenenbüschels verschieben, dass sie keine Drehung erleiden. Dabei bleibt dann dieser Ebenenbüschel entsprechend gemein und der Schnitt der beiden Bündel bleibt sich selbst parallel.²⁾ In unserem Falle müssen wir also die Centra der Ebenenbündel, wie sie vor und nach der Deformation sind, parallel der Gleitrichtung verschieben und erhalten dann als Schnitt der Bündel eine Ebene π , welche parallel der Gleitfläche selbst liegt. Ihr Abstand von den beiden Centren ist durch die Lage einer einzigen Kante vor und nach der Deformation bestimmt, denn sind diese Lagen k_1 und k_2 , so ist die Ebene π durch den Schnittpunkt von k_1 und k_2 zu legen. In derjenigen, der Gleitfläche parallelen Ebene π' , in welcher die deformirten und nicht deformirten Theile aneinander grenzen, schneiden sich entsprechende Strahlen und Ebenen von Ebenenbündeln, welche die alte und die neue Lage irgend eines Punktes zum Centrum haben.

Wenn die Axen der isogonalen Zonen in den Kreisebenen liegen sollen, so muss bei perspectivischer Lage der beiden Bündel die Verbindungsgerade deren Mittelpunkte parallel der Ebene des perspectivischen Schnittes liegen. Findet keine Ausdehnung in den Kreisebenen statt, so haben wir den Fall der Gleichheit. Anderenfalls leitet sich die Verwandtschaft der beiden Systeme aus der Gleichheit so ab, dass das eine System noch in allen Richtungen gleiche Ausdehnung erfährt. Der zugehörige Strahlenbündel behält dabei seine Form.

Zur Erleichterung der Uebersicht von Formänderungen im Ebenenbündel bietet die perspectivische Lage des ursprünglichen und des deformirten Bündels gewisse Vorthelle. Es ist

1) Reye, l. c. 2. p. 17.

2) Schröter, l. c. p. 379.

um so wichtiger, dass diese perspectivische Lage nicht nur bei der erwähnten, sondern bei allen Formänderungen zu erreichen ist, und zwar immer durch Vermittelung der isogonalen Zonen. Nur ist es allerdings leider nicht immer, wie bei den Strahlenbüscheln erster Ordnung (also bei den Veränderungen in der Ebene und in der Zone) möglich, mehr als zwei verschiedene Phasen in perspectivische Lage zu dem Schnitte zweier perspectivischer Phasen des Ebenenbündels zu bringen. Denn es ist nicht immer möglich, ein ebenes System und einen collinearen Ebenenbündel in perspectivische Lage zu bringen.

Auch hier wird man wohl die Bedeutung der allgemeinen Grundsätze im speciellen Falle genügend erkennen können, ohne dass sämtliche Sätze, welche allgemein gültig sind, wieder aufgezählt zu werden brauchten.

§ 6. Umwandlungen aus einer Modification in die andere. Vergleich zweier Krystallformen.

Für die Kenntniss der Kräfte, welche zwischen den regelmässig angeordneten Theilen der Krystalle wirken, ist der Vorgang der secundären Zwillingsbildung von grosser Wichtigkeit; vielleicht noch wichtiger in dieser Hinsicht sind die Erscheinungen der Umwandlung, welche Hr. O. Lehmann¹⁾ an verschiedenen Krystallen beobachtete. Leider hat man bis jetzt keine genaueren Messungen über diesen Gegenstand angestellt. Die Angaben Lehmann's, welche sich auf mikroskopische Beobachtungen beziehen, sind auch gar nicht mit Rücksicht auf eine geometrische Verwerthung gemacht. Nur eines steht fest. Bei aller Aehnlichkeit, welche die Vorgänge mit denen der secundären Zwillingsbildung zeigen (man vergleiche die Figuren, welche sogar darauf schliessen lassen, dass das Volumen des Körpers ungeändert bleibt), ist doch der physikalische, vielleicht auch der chemische Charakter des Körpers vor und nach der Umwandlung verschieden. Da man selten, oder genau genommen wohl nie ganz dasselbe specifische Gewicht bei verschiedenen Modificationen desselben Körpers und noch weniger bei chemisch verschiedenen Körpern an-

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 10. p. 1 u. 321. 1885. Wied. Ann. 25. p. 173. 1885. Molecularphysik. 1. p. 72 ff. 1888.

trifft (abgesehen von der zufälligen Uebereinstimmung bei verschiedenen Temperaturen), so liegt die Vermuthung sehr nahe, dass auch in diesem Falle genaue Messungen eine Verschiedenheit in dieser Hinsicht, und namentlich einen Unterschied in dem Abstände der Endflächen vor und nach der Umwandlung feststellen werden. Ob sich diese Veränderung auch auf die Ebene π' erstreckt, in welcher die beiden Modificationen aneinandergrenzen, und namentlich ob eine Verzerrung dieser Ebene wahrscheinlich ist, ist eine Frage ganz anderer Art. Es ist durchaus nicht ausgeschlossen, dass die Dimensionen in dieser Ebene sich nicht verändern, also bei den schönen Versuchen Lehmann's eine geometrische Deformation vorliegt, die weniger speciell ist als die secundäre Zwillingsbildung, die aber noch nicht den allgemeinen Fall der affinen oder homogenen Deformation vorstellt. Wäre dies der Fall, fände also keine Ausdehnung in der Trennungsebene der beiden Modificationen statt, so haben wieder zwei collineare Bündel, deren Centrum in der Ebene π' liegt und welche die Lage der Flächen des Krystalls vor und nach der Umwandlung repräsentiren, wie im Falle der secundären Zwillingsbildung einen Strahlenbüschel erster Ordnung entsprechend gemein, nämlich den in der Ebene π' liegenden. Sie haben also ebenfalls wieder einen Ebenenbüschel erster Ordnung (eine Zone) entsprechend gemein. Speciell für diesen Fall kann man die Axe dieser Zone sehr leicht angeben, wenn man die Lagen P_1 und P_2 irgend eines ausserhalb π' liegenden Punktes vor und nach der Deformation kennt. Die Axe der isogonalen Zone ist dann einfach die Verbindungslinie von P_1 und P_2 . Ausserdem wären ganz wie im vorigen Falle die beiden collinearen Bündel, deren Mittelpunkte P_1 und P_2 sind und deren Ebenen die Stellungen der Krystallflächen vor und nach der Deformation angeben, zu einander perspectivisch, und zwar so, dass sich entsprechende Elemente auf π' schneiden. Ergeben die Messungen, dass die gemachten Annahmen nicht zutreffen, so müssen allgemeinere gemacht werden. Wie dem auch sei, die Mechanik und Geometrie der erwähnten Vorgänge ist auf jeden Fall von grossem Interesse und die allgemeinen Sätze der affinen Veränderung finden auch hier eine einfache Anwendung.

Ueberhaupt kommt bei dem Vergleiche zweier Krystalle immer das Kapitel der affinen, beziehungsweise, wenn wir uns auf die Strahlenbündel beschränken, der collinearen Verwandtschaft in Betracht. Die eben behandelten Umwandlungen legen es nahe, nicht nur nach einem geometrischen, sondern auch nach einem physikalischen genetischen Zusammenhange bei dem Vergleiche von Krystallen verschiedener Modificationen zu suchen. Es wäre ein bedeutender Fortschritt, wenn es gelänge, die geometrischen Beziehungen, nach denen man viel gesucht hat, bei denen aber leider der Zufall eine grosse Rolle spielt, auf Grund der wirklich beobachteten Umwandlung der Modificationen ineinander zu begründen. Aber schon jetzt, ehe das gelungen ist, kann die Berücksichtigung der allgemeinen geometrischen Sätze bei dem Vergleiche verschiedener Modificationen oder von Krystallen, bei denen man morphotropische Beziehungen erwartet, von Nutzen sein. Haben wir in bestimmter Weise die Flächen und Kanten zweier Krystalle aufeinander bezogen, so werden wir die isogonalen Zonen, die Kreisebenen, d. h. die Ebenen, in welchen entsprechende Kanten gleiche Winkel einschliessen, ferner das rechtwinklige Dreikant¹⁾, welches den thermischen Axen bei der Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme entspricht u. s. w., finden können. Wenn umgekehrt einzelne solche Stücke gegeben sind, beispielsweise die isogonalen Zonen, so werden wir auf die Lage der übrigen schliessen können. Kurz, wir können die Sätze der Affinität auch hier in vollem Umfange anwenden.

§ 7. Krystallogenetisches.

Verschiedene Forscher haben nach den Ursachen der geometrischen Krystallgesetze gesucht, und da neuerdings diese wichtige Frage wieder betont worden ist, so mag hier noch Folgendes kurz erwähnt werden. Von den Erklärungsversuchen scheinen die meisten darauf hinauszukommen, die wirkenden Kräfte bei der Krystallbildung senkrecht zu den Flächen des Krystalls anzunehmen und das Grundgesetz der Krystallographie, das Zonengesetz, Gesetz der rationalen Indices oder der arithmetischen und geometrischen Ableitung als eine Folge

1) Vgl. den citirten Brief von Neumann.

der fortgesetzten Combination der Kräfte nach dem Parallelogramm der Kräfte zu entwickeln. Man geht in den meisten Fällen (das hexagonale System wird gewöhnlich anders behandelt) von drei zu drei Flächen normalen Kräften aus, deren gegenseitiges Verhältniss, nicht aber ihr absoluter Betrag, sich bestimmt durch die Lage der ersten Resultanten der drei Flächen, welche senkrecht zu einer vierten Fläche, gewöhnlich der primären Pyramide, angenommen wird. Setzt man nun nach dem Parallelogramm der Kräfte zusammen, so führt man thatsächlich nur die linearen Constructionen aus, welche auf Grundlage eines Tetraëders, das die vier Kräfte zu Kanten hat, und der unendlich fernen Ebene anzustellen sind. Das heisst wir erhalten ein System von Ebenen und Strahlen, welches dem Gesetz der geometrischen Ableitung gehorcht. Die Richtungen der Kräfte bilden also, durch einen Punkt gelegt, was man einen krystallographischen Strahlen- oder Ebenenbündel nennen könnte. Die normal zu diesen Richtungen gelegten Ebenen, das System der Flächen, welches diese Kräfte hervorbringen, bildet einen dazu reciproken Ebenenbündel. Den Constructionen des Verbindens und Schneidens im einen Falle entspricht Schneiden und Verbinden im anderen, sodass also auch der resultirende Bündel von Ebenen ein krystallographischer Ebenenbündel sein muss.

Die Beziehung zwischen den beiden Bündeln, von denen der eine die Flächen und Kanten des Krystalls, der andere die dazu normalen Strahlen und Ebenen vorstellt, spielt übrigens nicht blos bei diesen mechanischen Betrachtungen eine wichtige Rolle. Sie liegt mehreren graphischen Darstellungsmethoden der Krystalle zu Grunde, hat eine eigene Symbolik hervorgerufen¹⁾ und bildet auch die Grundlage des „Assemblage polaire“ in der Bravais'schen Theorie der Krystallstructur. Andererseits findet diese Beziehung in der synthetischen Geometrie ja sehr häufig Anwendung.

§ 7. Darstellungsmethoden der Krystalle.

Das Gebiet der Projectionsverfahren der Krystalle ist recht eigentlich dasjenige, welches für eine Anwendung der

1) Vgl. V. Goldschmidt, Index der Krystallformen der Mineralien. Berlin, Springer. 1886. Einleitung.

Geometrie der Lage geschaffen scheint. Obgleich es an einer systematischen Bearbeitung in dieser Hinsicht noch fehlt, so findet man dazu doch schon verschiedene Ansätze, beispielsweise in der geometrischen Krystallographie von Hrn. Liebisch. Auch hat Hr. E. S. Fedorow, wie mir Hr. G. Wulff mittheilt, in seinen krystallographischen Studien¹⁾ eine solche Behandlung in Angriff genommen. Es ist hier nicht der Platz, näher auf die Beziehungen zwischen den verschiedenen Projectionsarten einzugehen; die Verhältnisse sind auch nicht besonders complicirt. Wir haben es ersichtlicher Weise bei einer linearen Projection, bei welcher die Krystallflächen durch gerade Linien dargestellt werden, mit der collinearen Beziehung verschiedener Abbildungen unter sich zu thun. Dagegen stehen die anderen Abbildungen, bei welchen die Ebenen durch die Schnittpunkte der auf sie gefällten Lothe mit der Zeichenebene bestimmt sind, zu den vorigen Abbildungen in der Beziehung der Reciprocität. Endlich ist die Verwandtschaft der stereographischen Projection zu den erwähnten Projectionsarten eine specielle Verwandtschaft zweiten Grades. Die Oberfläche der Kugel ist dabei nach dem Princip der reciproken Radien conform auf einer Ebene abgebildet.²⁾

Schluss.

Seit der Veröffentlichung der früheren Aufsätze³⁾ über diesen Gegenstand ist eine Reihe von Arbeiten eines russischen Forschers Hrn. E. S. Fedorow erschienen, welche eine Entwicklung der analytischen Hilfsmittel im Sinne der neueren Geometrie zum Ziele haben und viele Berührungspunkte mit dem vorliegenden Aufsatz besitzen. Ganz besonderen Werth scheint es mir zu haben, dass die Krystallberechnung auf diese Weise ebenfalls bedeutend einfacher gestaltet werden kann. Diese Bestrebungen und ihre Erfolge werden wohl der Auffassung des ganzen Gebietes von rein synthetischem Gesichtspunkte aus nur förderlich sein, indem die Methoden jetzt vorzüglich geeignet sind, um einander zu ergänzen. Man braucht

1) Vgl. Referate Zeitschr. f. Kryst. 17. p. 610 ff. 1890.

2) Reye, l. c. 1. p. 174.

3) l. c.

keiner der beiden Methoden zu nahe zu treten, um der anderen Vorthelle zuzuerkennen. Für manche Geistesrichtung hat die synthetische den Vorzug der Uebersichtlichkeit. Wenn es im vorliegenden Aufsatz nicht gelungen sein sollte, diese Uebersicht hervortreten zu lassen, so liegt das an der Bearbeitung, nicht im Wesen der Sache. Natürlich konnte es sich an dieser Stelle auch nicht darum handeln, eine eingehendere Bearbeitung des ganzen Gebietes anzustreben. Der Lücken sind daher genug vorhanden. Das Gebiet dürfte aber auch viele Arbeitskräfte in Anspruch nehmen und reiche Früchte tragen.

Phys. Inst. d. Univ. Berlin, Sommer 1890.

XIV. *Die atmolytische Strömung der Gase;* *von C. Christiansen.*

I. Die Strömung der Gase wurde bekanntlich von Graham unter verschiedenen Umständen gründlich untersucht und hat zu Resultaten geführt, die von ausserordentlicher Bedeutung für unsere Anschauungen über die Natur der Gase gewesen sind. Ich werde hier in grossen Zügen an seine Arbeiten und deren Ergebnisse erinnern, insoweit sie für meine Arbeit von Bedeutung gewesen sind.

Effusion nennt Graham die Strömung der Gase durch kleine Löcher in dünner Wand oder durch sehr kurze Röhren. Er findet das durchgehende Luftvolumen umgekehrt proportional der Quadratwurzel des specifischen Gewichtes. Transpiration nennt er die Strömung durch lange und enge Röhren. Hier ist das hindurchgegangene Volumen abhängig von einer besonderen Constante, der Reibungsconstante; setzt man diese Constante für Sauerstoff gleich der Einheit, dann ist sie für Wasserstoff 0,437 und für Kohlensäure 0,727. Als Diffusion endlich bezeichnet er die Strömung der Gase, theils durch poröse Scheidewände, theils ihre Strömung durcheinander. Nehmen wir hier das Wort in der ersten Bedeutung, dann hat Graham gezeigt, dass die Diffusion gemischter Gase von einer Scheidung der Bestandtheile begleitet ist, und dieses Phänomen nennt er Atmolyse. Die hindurchgehenden Volumina verschiedener Gase verhalten sich hier, wie bei der Effusion umgekehrt wie die Quadratwurzel der specifischen Gewichte. Graham erblickt in der Diffusion und Atmolyse eine Wirkung der molecularen Beweglichkeit der Gase; er drückt sich darüber in folgender Weise aus.

„Die Poren des künstlichen Graphit scheinen in der That so klein zu sein, dass das Gas in Masse gar nicht durch die Platte dringen kann. Es scheinen nur Molecüle hindurchgehen zu können, und von diesen ist anzunehmen, dass sie dabei gar nicht durch Reibung behindert werden, denn die kleinsten Poren, die man sich als vorhanden im Graphit

denken kann, müssen Tunnels an Grösse gegen die Atome eines gasförmigen Körpers sein. Die einzige bewegende Kraft dabei scheint jene innere Bewegung der Molecüle zu sein, welche gegenwärtig allgemein als eine wesentliche Eigenschaft des Gaszustandes der Materie angesehen wird.“¹⁾

Ogleich die Versuchsergebnisse von Graham an und für sich gewiss unanfechtbar sind, hat man doch in neuerer Zeit vielfach seine Versuche anders gedeutet. Zwar fand Hr. R. Bunsen, dass die Atmolyse nicht direct durch Verschiedenheiten im Absorptionsvermögen des porösen Körpers bedingt sein könnte, Hr. G. Hüfner²⁾ kommt aber in seinen Versuchen über die Diffusion von Gasen zu dem Resultate, dass die Absorption eine bedeutende Rolle spielt. Er drückt sich folgendermaassen aus:

„Der Graham'sche Satz, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Gase sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus deren specifischen Gewichten verhalten, dürfte zwar nach dem oben bereits Angeführten kaum noch ernsthafte Vertheidiger finden; immerhin ist es doch interessant genug, die von mir am Hydrophan gefundenen Werthe mit den nach Graham's Hypothese verlangten zu vergleichen Man sieht, dass auch die vorstehenden Versuche Zahlenwerthe geliefert haben, die sich den verlangten annähern, und die man daher wohl noch als Stützen der von Graham gehegten Anschauung anführen könnte. Es wird sich indessen aus dem Folgenden ergeben, dass der Diffusionsvorgang beim Hydrophan wie beim Kautschuk durch Absorptionsvorgänge complicirt ist.“

Es muss gewiss zugegeben werden, dass Unterschiede im Absorptionsvermögen die Sache sehr compliciren müssen, ich hoffe aber, in dieser Arbeit zeigen zu können, dass es Verhältnisse gibt, unter welchen die Anschauung von Graham sich bestätigen, und namentlich, dass die Atmolyse durch poröse Körper wesentlich als eine rein mechanische Erschei-

1) Graham, Pogg. Ann. 120. p. 415. 1863. nach Phil. Trans. 153. p. 385. 1863.

2) Hüfner, Wied. Ann. 26. p. 253. 1882.

nung zu deuten ist. Dass es aber auch viele Fälle gibt, wo die Sache anders steht, kann jedoch keinem Zweifel unterliegen.

Die Versuche, über die hier berichtet werden soll, wurden durch Untersuchungen über die innere Reibung der Gase veranlasst. Wie einfach und constant die Resultate, die man durch Transpirationsversuche erhält, auch gewöhnlich sind, so lehrt doch ein genaueres Studium, sowohl von Graham's, als von späteren Arbeiten, dass es gewisse anomale Verhältnisse gibt, die noch nicht durch die theoretischen Arbeiten über diesen Gegenstand klar gestellt sind. Es schien mir wahrscheinlich zu sein, dass man neue Aufschlüsse erhalten könnte, wenn man die Röhre viel enger wählte, als man es bis jetzt gethan hatte. Versuche in dieser Richtung scheiterten doch an dem Umstand, dass in diesem Falle sehr wenig Luft hindurchgeht. Ich versuchte dann, die Gase zwischen Platten strömen zu lassen; es waren plangeschliffene Glasplatten, die gegeneinandergedrückt wurden, wodurch es möglich wurde, genau messbare Luftvolumina zu erhalten. Ehe ich die Versuche selbst beschreibe, werde ich kurz andeuten, welche Resultate ich aus ihnen erwartete.

Maxwell's Theorie für die innere Reibung der Gase setzt voraus, dass in der strömenden Masse sehr viele Zusammenstöße in der Zeiteinheit stattfinden; die Reibung ergibt sich dann als unabhängig von der Dichte des Gases. Wird nun das Rohr, in welchem die Strömung stattfindet, immer enger und enger genommen, dann gelten die Voraussetzungen nicht mehr, und die Strömung muss anderen Gesetzen folgen. Nun ist die mittlere Weglänge der Gase zwar eine kleine Grösse, sie liegt in der Nähe von 0,0,1 mm, ist also etwa 5—6 mal kleiner als die Wellenlänge des Natriumlichtes; es schien mir deshalb sehr wahrscheinlich zu sein, dass die Strömung der Gase durch enge Spalten von solcher Weite neue Gesetze der Strömungsgeschwindigkeit ergeben würde. Es gehen somit meine Versuche in derselben Richtung, wie die wichtigen Untersuchungen der Herren Kundt und Warburg¹⁾ über die Reibung und Wärme-

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 337, 525. 1875; 156. p. 177. 1875.

leitung verdünnter Gase. Strömt nun ein Gas zwischen zwei Platten, deren Abstand einige Wellenlängen beträgt, dann steht zu erwarten, dass die von Graham gefundenen Gesetze für die Transpiration gelten werden, und dass gemischte Gase unverändert in ihrer Zusammensetzung hindurchgehen werden. Nähern sich aber die Platten einander soweit, dass ihr Abstand bedeutend kleiner als eine Wellenlänge wird, dann müssen die Gase ohne eigentliche Reibung hindurchgehen, und gemischte Gase sich theilweise scheiden. In diesem Falle muss also die Strömung annäherungsweise nach den von Graham für die Diffusion durch poröse Körper gefundenen Gesetzen geschehen. Diese Erwartungen sind auch im wesentlichen erfüllt worden.

II. Ich benutzte zu diesen Versuchen zwei Plangläser *A* und *B* Fig. 1. Sie hatten beide die Form eines regulären

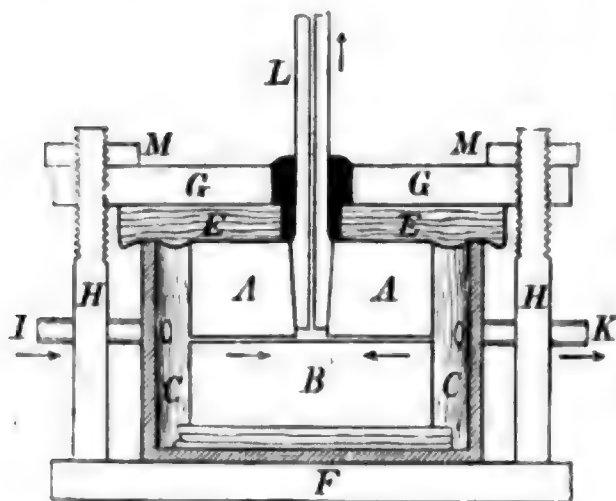


Fig. 1.

Achtecks; die Breite war 4, die Dicke 1,5 cm. Die Platte *A* war in der Mitte durchlöchert und mit einem eingeschlifften Rohr *L* versehen. Die Platten wurden, wie die Figur zeigt, aufeinander gelegt und in einen runden Messingbehälter *CC* gebracht. Als Deckel diente eine Kautschukplatte *EE*.

Das ganze wurde mittelst zweier Schrauben *HH* zusammengepresst. Um es einigermaßen dicht zu halten, wurde um *L* etwas Quecksilber gegossen. Wenn ein Versuch gemacht werden sollte, wurde *L* mit einer Sprengel'schen Luftpumpe in einer von Hrn. Docent K. Prytz angegebenen Construction in Verbindung gesetzt. Durch das Rohr *I* wurde das zu untersuchende Gas herein, durch *K* wieder hinausgeführt. Es strömte dann das Gas zwischen den Platten *A* und *B* vom Rande nach der Mitte hin und wurde mittelst der Pumpe über Quecksilber angesammelt. Die Versuche sind bei dieser Anordnung recht bequem anzustellen, nur dauert es eine ziemlich lange Zeit,

bis eine messbare Quantität durchgesaugt ist, wenn die Platten sehr stark gegeneinander gedrückt sind.

Es wurde nun getrocknete atmosphärische Luft mittelst der Pumpe angesammelt. Der Luftdruck war 748,4 mm, die Temperatur 16,4°, der Druck in der Pumpe 33,4 mm, die bewegende Druckdifferenz folglich 715 mm; unter diesen Umständen strömten in 1020 Secunden 3,64 ccm Luft in die Pumpe über. Als der Versuch wiederholt wurde, ging dieselbe Luftmenge in 1017 Secunden hindurch. Nimmt man an, dass das durchgehende Luftvolumen der Druckdifferenz proportional ist, so findet man das in der Stunde durchströmende Luftvolumen gleich:

$$\frac{3600}{1018,5} \cdot \frac{748,4}{715,0} \cdot 3,64 = 13,5 \text{ cm}^3.$$

Es ist zu bemerken, dass der Luftdruck selbst ohne Einfluss ist; bei vergrössertem Drucke geht zwar mehr Luft hindurch; weil es aber auch unter grösserem Druck aufgesammelt wird, erhalten wir dasselbe Volumen. Aehnliche Versuche wurden mit Wasserstoff und Kohlensäure bei denselben Abstände der Platten ausgeführt und ergaben:

	cm ³ in der Stunde	Verhältniss
Atmosphärische Luft .	13,5	1,00
Wasserstoff	38,9	2,89
Kohlensäure	14,0	1,04

Nun wurden die Platten stärker zusammengedrückt, und es ging dann nicht nur weniger Gas hindurch, sondern das gegenseitige Verhältniss ist auch ein anderes geworden:

	cm ³ in der Stunde	Verhältniss
Atmosphärische Luft .	1,30	1,00
Wasserstoff	4,20	3,24
Kohlensäure	1,08	0,83

Für dieselben Gase sind die in gleicher Zeit bei der Transpiration und der Diffusion durchströmenden Volumina nach Graham:

	Transpiration	Diffusion
Atmosphärische Luft .	1,00	1,00
Wasserstoff	2,06	3,80
Kohlensäure	1,24	0,81

Vergleichen wir die oben gefundenen Werthe mit den zuletzt angeführten, so zeigt es sich deutlich, dass wir in den ersten Versuchen die Strömung als eine Transpiration, in den letz-

ten als eine Diffusion zu betrachten haben; es ist somit bewiesen, dass die Strömung zwischen Platten bei grösseren Abständen als eine Transpiration anzusehen ist, und dass sie, wenn der Abstand kleiner gemacht wird, in die Diffusion übergeht. Dass derselbe Uebergang auch für Röhren stattfinden muss, folgt von selbst.

Es ist somit bewiesen, dass es einen continuirlichen Uebergang von der Transpiration zur Diffusion gibt, was auch mit Graham's Anschauungen in Uebereinstimmung ist und als eine nothwendige Folge der kinetischen Theorie der Gase zu betrachten ist. Weitere Belege dafür sollen im Folgenden gegeben werden.

Man muss nach allem erwarten, dass gemischte Gase, wenn ihre specifischen Gewichte verschieden sind, mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch den Zwischenraum der Platten strömen werden, und dass folglich eine Atmolyse stattfinden wird. So verhält es sich in der Wirklichkeit auch, wie aus den folgenden Versuchen hervorgehen wird.

Es wurden Sauerstoff und Wasserstoff in verschiedenen Verhältnissen gemischt und zwischen den Platten hindurchgetrieben. Es zeigte sich dann immer, dass das angesammelte Gas procentisch mehr Wasserstoff enthielt, als die ursprüngliche Mischung. Die Resultate einiger solcher Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Vor der Atmolyse		Nach der Atmolyse		cm ³ in der Stunde
% O	% H	% O	% H	
22,5	77,5	13	87	1,88
34	66	25	75	0,75
40	60	31	69	1,57
56	44	45,5	54,5	1,24
81	19	74	26	0,70

Man sieht deutlich, dass Atmolyse stattgefunden hat; weitere Schlüsse lassen sich doch nicht aus diesen Versuchen ableiten, weil die Versuchsbedingungen zu unbestimmt sind.

Versucht man es, die Platten durch stärkeren Druck einander näher zu bringen, so wird die Strömung bald so langsam, dass mehrere Tage vergehen, bis man eine messbare Quantität aufgesammelt hat. Ich nahm deshalb etwa hundert Platten vom dünnsten Stanniol, die in der Mitte durchlöchert

waren und legte sie zwischen die Glasplatten, und dadurch ward es wirklich möglich, die Atmolyse bedeutend weiter zu treiben.

Zuerst wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes und des Wasserstoffes, jedes für sich, gemessen. In einer Stunde wurde angesammelt:

		Verhältniss
Sauerstoff	1,10 cm ³	1,00
Wasserstoff	4,10 „	3,73

Wurde dagegen electrolytisch entwickeltes Knallgas gebraucht, so erhielt ich nach der Atmolyse in einer Stunde folgende Mischung:

		Procent
Sauerstoff	0,56 cm ³	21,4
Wasserstoff	2,05 „	78,6
	2,61 cm ³	100,0

Das Gemisch war also bedeutend reicher an Wasserstoff geworden.

Der Versuch wurde am nächsten Tage wiederholt. Wurden die Gase gesondert untersucht, so erhielt ich in einer Stunde:

		Verhältniss
Sauerstoff	0,43 cm ³	1,00
Wasserstoff	1,66 „	3,86

Das Verhältniss der Geschwindigkeiten nähert sich immer mehr ihrem theoretischen Werthe, nämlich 4; man kann daraus schliessen, dass der Zwischenraum der Platten kleiner geworden ist. Bei Knallgas strömte nun in zwei Stunden 2,157 cm³ Gas hindurch; es bestand aus:

		Procent
Sauerstoff	0,447 cm ³	20,7
Wasserstoff	1,710 „	79,3
	2,157 cm ³	100,0

Es muss also angenommen werden, dass *gemischte Gase sich theilweise scheiden, wenn sie durch recht enge Spalten oder Röhren strömen*; soll diese Atmolyse aber einigermaassen intensiv sein, so muss der Abstand der Platten bedeutend kleiner als die Wellenlängen des Lichtes sein; denn bei den hier angewandten Abständen waren gar keine Interferenzerscheinungen mehr zu beobachten.

III. Für eine durchsichtige planparallele Platte, deren Dicke a , deren Brechungsverhältniss N ist, wird die Intensität A^2 des zurückgeworfenen Lichtes gegeben durch:

$$(1) \quad A^2 = \frac{4 \epsilon^2 \sin^2 \frac{2\pi N \cos \beta}{\lambda} a}{(1 - \epsilon^2)^2 + 4 \epsilon^2 \sin^2 \frac{2\pi N \cos \beta}{\lambda} a},$$

wo β der Brechungswinkel und λ die Wellenlänge des Lichtes im umgebenden Medium bedeutet. Die Grösse von ϵ hängt von der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes ab. Ist im Sinne Fresnel's die Schwingungsrichtung senkrecht zur Einfallsebene und ist α der Einfallswinkel, so haben wir $\epsilon = \epsilon_1$, wenn:

$$(2) \quad \epsilon_1 = \frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin(\alpha + \beta)};$$

ist sie dagegen der Einfallsebene parallel, so wird $\epsilon = \epsilon_2$, wenn

$$(3) \quad \epsilon_2 = \frac{\operatorname{tg}(\alpha - \beta)}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta)}.$$

Wir bringen nun (1) unter die Form:

$$(4) \quad A^2 = \sin^2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{2\epsilon}{1 - \epsilon^2} \sin \frac{2\pi N a \cos \beta}{\lambda} \right),$$

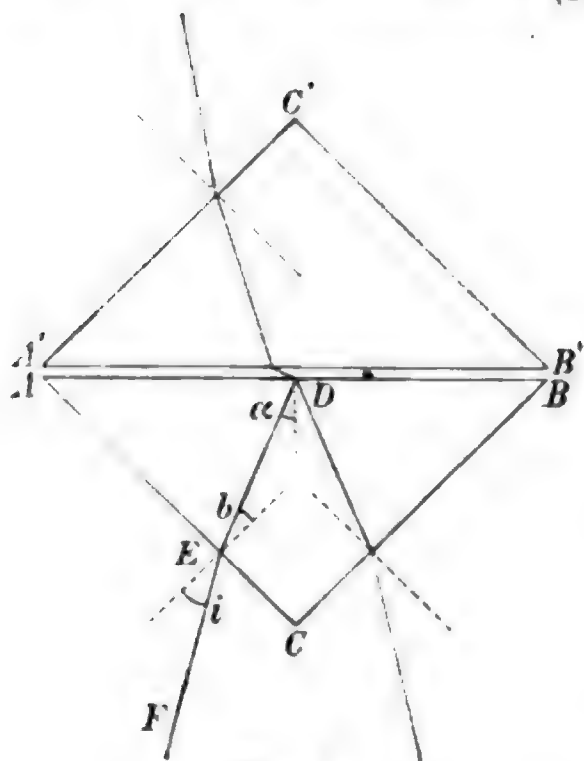


Fig. 2.

und finden, dass:

$$\frac{1 - \epsilon_1^2}{\epsilon_1} = \frac{4 N \cos \alpha \cos \beta}{N^2 - 1},$$

$$\frac{1 - \epsilon_2^2}{\epsilon_2} = \frac{4 N \cos \alpha \cos \beta}{N^2 \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta}.$$

Bezeichnen wir mit C^2 die Intensität des zurückgeworfenen Lichtes, wenn die Schwingungsrichtung senkrecht zur Einfallsebene ist und mit D^2 die Intensität, wenn sie damit parallel ist, so wird:

$$(5) \quad C^2 = \sin^2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{N^2 - 1}{2 N \cos \alpha \cos \beta} \sin \frac{2\pi N a \cos \beta}{\lambda} \right);$$

$$(6) \quad D^2 = \sin^2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{N^2 \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta}{2 N \cos \alpha \cos \beta} \sin \frac{2\pi N a \cos \beta}{\lambda} \right).$$

Es zeigen sich also dunkle Interferenzstreifen, wenn:

$$(7) \quad \frac{\sin \frac{2\pi Na \cos \beta}{\lambda}}{\cos \beta} = 0.$$

Es seien ABC und $A'B'C'$ (Fig. 2) zwei rectanguläre Glasprismen, deren Hypotenusenflächen AB und $A'B'$ einander parallel sind, und wenden wir die obenstehenden Formeln auf die Zurückwerfung des Lichtes von der Fläche AB an. Bezeichnen wir durch n das Brechungsverhältniss des Glases, durch L die Wellenlänge des Lichtes im Raume $ABB'A'$, dann ist $Nn = 1$ und $n\lambda = L$. Statt Formel (7) erhalten wir dann:

$$(8) \quad \frac{\sin \frac{2\pi a \cos \beta}{L}}{\cos \beta} = 0.$$

An der Grenze der totalen Reflexion ist $\beta = \frac{1}{2}\pi$ und (8) ist folglich nicht erfüllt. Dies ist dagegen der Fall, wenn:

$$(9) \quad \cos \beta = \frac{L}{2a}, \quad \frac{2L}{2a}, \quad \frac{3L}{2a}, \dots$$

Die Anzahl der dunklen Streifen wird also, wenn β von $\frac{1}{2}\pi$ bis 0 abnimmt, gleich $2a/L$. Ein von der Fläche AB reflectirter Strahl DE wird an der Fläche AC gebrochen und geht in der Richtung EF fort; bezeichnen wir mit b und i die Winkel, die DE und EF mit der zu AC senkrechten Richtung einschliessen, so haben wir, wenn $BAC = p$, dass:

$$\sin \beta = n \sin \alpha, \quad \sin i = n \sin b, \quad \alpha + b = p$$

Es seien α_0 , b_0 und i_0 die Werthe von α , b und i , die der Grenze der totalen Reflexion entsprechen; nehmen wir weiter an, dass β nur wenig von $\pi/2$ verschieden ist, wir haben dann $\alpha = \alpha_0 + \delta\alpha_0$, $b = b_0 + \delta b_0$ und $i = i_0 + \delta i_0$. Es ist dann:

$$\sin \beta = 1 + n \cos \alpha_0 \delta\alpha_0, \quad \cos i_0 \delta i_0 = n \cos b_0 \delta b_0.$$

und:

$$1 - \sin \beta = \frac{\cos^2 \beta}{1 + \sin \beta} = \frac{1}{2} \cos^2 \beta.$$

Es ist auch $\delta\alpha_0 + \delta b_0 = 0$. Man findet nun, dass:

$$\cos \beta = K \sqrt{\delta i_0}, \quad K = \sqrt{\frac{2 \cos i_0 \cos \alpha_0}{\cos b_0}}.$$

Die Werthe von δi_0 , die den dunklen Streifen entsprechen, werden demnach die folgenden:

$$(10) \quad \delta i_0 = \frac{L^2}{4a^2 K^2}, \quad \delta i_0 = \frac{4L^2}{4a^2 K^2}, \quad \delta i_0 = \frac{9L^2}{4a^2 K^2}, \quad \dots$$

Die Breiten der Streifen verhalten sich somit wie die Reihe der ungleichen Zahlen 3, 5, 7 ... Diese Interferenzstreifen sind zuerst von W. Herschel¹⁾, später von Talbot²⁾, Mascart³⁾ und Lord Rayleigh⁴⁾ behandelt worden.

Ich gebrauchte zu den folgenden Versuchen zwei Prismen, die mir Hr. Joh. Thiele geschenkt hatte. Hr. Thiele selbst hatte sie geschliffen, und sie waren besonders genau gearbeitet. Wurden die Hypotenusenflächen gegeneinander gedrückt, so hafteten sie dergestalt aneinander, dass sie nur dadurch getrennt werden konnten, dass man sie in kaltes Wasser brachte; dann trennten sie sich langsam voneinander, vom Rande anfangend. Die Grössen der Winkel waren:

$$\begin{aligned} A &= 45^\circ 36', & B &= 45^\circ 17', & C &= 89^\circ 8', \\ A' &= 45^\circ 11', & B' &= 45^\circ 13', & C' &= 89^\circ 36'. \end{aligned}$$

Um das Brechungsverhältniss zu bestimmen, wurden $\angle A = p$ und die Minimalablenkung der Fraunhofer'schen Linien C , D und F gemessen; die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

$$p = 45^\circ 36' 10''.$$

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
<i>n</i>	1,57434	1,57810	1,58812
<i>a</i> ₀	39° 26' 2''	39° 19' 18''	39° 1' 35''
<i>b</i> ₀	6° 10' 8''	6° 16' 52''	6° 34' 35''
<i>i</i> ₀	9° 44' 25''	9° 56' 32''	10° 28' 46''
<i>K</i>	1,2374	1,2382	1,2401

Fällt Natriumlicht durch BC (Fig. 2) auf die Hypotenusenfläche AB und betrachtet man das reflectirte Licht mittelst eines astronomischen Fernrohres, so sieht man das

1) W. Herschel, Phil. Trans. 1809. p. 259.

2) Talbot, Phil. Mag. (3) 9. p. 401. 1836.

3) Mascart, Compt. rend. 108. p. 591. 1889.

4) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 28. p. 77, 189. 1889.



Dicke der Luftschicht in Wellenlängen	Erster dunkler Streifen $i - i_0$	Zweiter dunkler Streifen $i - i_0$
∞	0° 0' 0''	0° 0' 0''
20	0 1 24	0 5 36
15	0 2 29	0 9 57
10	0 5 36	0 22 25
5	0 22 25	1 30 8
4	0 35 4	2 21 16
3	1 2 24	4 12 57
2	2 21 16	9 44 4
1	9 44 4	

Für $n \sin \alpha > 1$ tritt Totalreflexion ein. Die Intensität A^2 des zurückgeworfenen Lichtes ist dann ausgedrückt durch:

$$(11) \quad A^2 = \sin^2 \arctg \frac{e^m - e^{-m}}{2 \sin \gamma}, \quad m = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{\sin^2 \alpha - N^2}.$$

Steht die Schwingungsrichtung senkrecht zur Einfallsebene, so haben wir $\gamma = \gamma_1$, wo:

$$(12) \quad \operatorname{tg} \frac{1}{2} \gamma_1 = \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha - N^2}}{\cos \alpha}.$$

Ist sie dagegen parallel der Einfallsebene und $\gamma = \gamma_2$, wo:

$$(13) \quad \operatorname{tg} \frac{1}{2} \gamma_2 = \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha - N^2}}{N^2 \cos \alpha},$$

dann ist auch:

$$\sin \gamma_1 = \frac{2 \cos \alpha \sqrt{\sin^2 \alpha - N^2}}{1 - N^2},$$

$$\sin \gamma_2 = \frac{2 N^2 \cos \alpha \sqrt{\sin^2 \alpha - N^2}}{\sin^2 \alpha + N^4 \cos^2 \alpha - N^2}.$$

Setzen wir wieder $Nn = 1$ und $n\lambda = L$, so erhalten wir für die Intensität des zurückgeworfenen Lichtes, wenn die Schwingungsrichtung senkrecht zur Einfallsebene ist:

$$(14) \quad C^2 = \sin^2 \arctg \frac{(n^2 - 1)(e^m - e^{-m})}{4n \cos \alpha \sqrt{n^2 \sin^2 \alpha - 1}}.$$

Ist dagegen die Schwingungsrichtung der Einfallsebene parallel, so wird sie gleich:

$$(15) \quad D^2 = \sin^2 \arctg \frac{(n^2 - 1)(n^2 \sin^2 \alpha - \cos^2 \alpha)(e^m - e^{-m})}{4n \cos \alpha \sqrt{n^2 \sin^2 \alpha - 1}}.$$

An der Grenze der Totalreflexion wird $n \sin \alpha = 1$ und $n \cos \alpha = \sqrt{n^2 - 1}$. Statt (14) und (15) erhalten wir dann:

$$(16) \quad C^2 = \sin^2 \arctg \frac{\pi a \sqrt{n^2 - 1}}{L},$$

$$(17) \quad D^2 = \sin^2 \arctg \frac{\pi a \sqrt{n^2 - 1}}{Ln^2}.$$

Das Verhältniss zwischen dem zurückgeworfenen und dem durchgehenden Lichte wird dann gegeben durch:

$$\frac{C^2}{1 - C^2} = \left(\frac{\pi a \sqrt{n^2 - 1}}{L} \right)^2, \quad \frac{D^2}{1 - D^2} = \left(\frac{\pi a \sqrt{n^2 - 1}}{Ln^2} \right)^2.$$

Es lässt sich in dieser Weise die Dicke der Luftschicht mit Leichtigkeit messen.

Es seien F und G (Fig. 4) zwei weisse Papierflächen, E eine Stearinkerze, ABC und $A'B'C'$ die Prismen. F und G sind symmetrisch zur Berührungsfläche der Prismen aufgestellt in der Weise, dass die Lichtstrahlen an der Grenze der totalen Reflexion zurückgeworfen werden. Die Abstände

EG und EF bezeichnen wir mit l_1 und l_2 . Es sei Q die Intensität des von E ausgestrahlten Lichtes; auf die Fläche BC fällt dann eine Lichtmenge, die sehr nahe mit:

$$\frac{1}{2} \frac{Q}{l_1^2}$$

proportional ist.

Dieser Strahl

wird zuerst an

BC gebrochen,

dann von BA zurückgeworfen und endlich wieder an AC gebrochen. Nach der letzten Brechung wird seine Intensität proportional:

$$\frac{1}{2} c^4 C^2 \frac{Q}{l_1^2}$$

sein. Für den aus AC austretenden Strahl, dessen Schwingungsrichtung parallel der Einfallsebene ist, haben wir ebenso die Intensität proportional:

$$\frac{1}{2} d^4 D^2 \frac{Q}{l_1^2}.$$

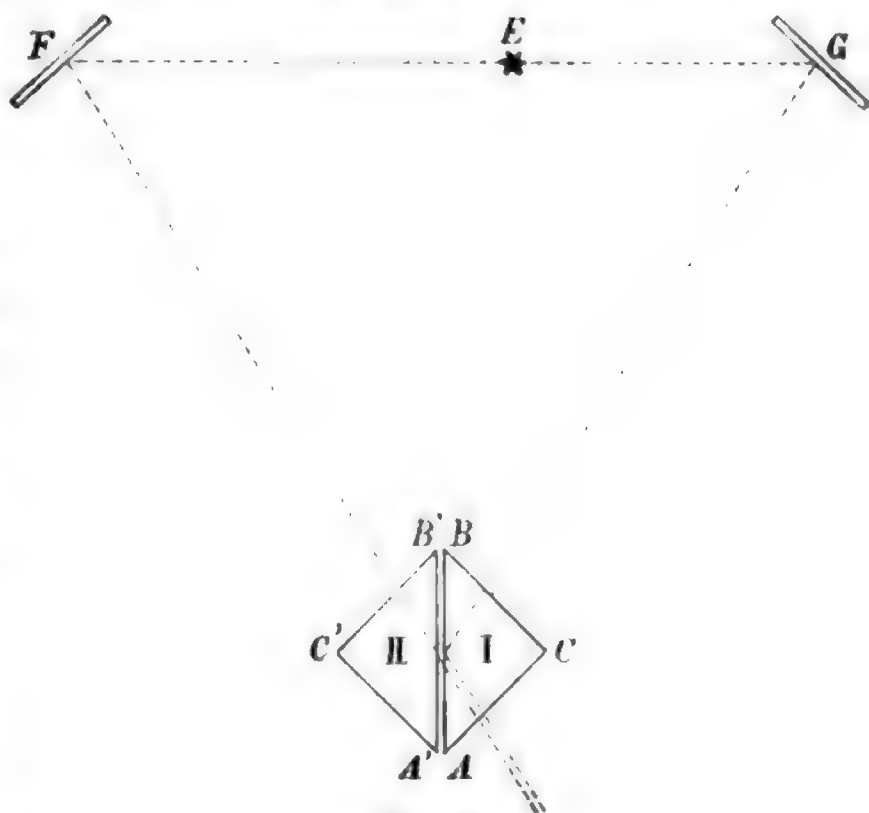


Fig. 4.

Die totale Intensität der zurückgeworfenen Strahlen wird folglich ausgedrückt durch:

$$J_1 = \frac{1}{2} (c^4 C^2 + d^4 D^2) \frac{Q}{l_1^2}.$$

Ebenso erhalten wir für das Licht, das von F ausgehend durch $B'A'AB$ gedrungen ist und an AC gebrochen wird, den Ausdruck:

$$J_2 = \frac{1}{2} (c^4 (1 - C^2) + d^4 (1 - D^2)) \frac{Q}{l_2^2}.$$

Wird die Lichtquelle verschoben bis F und G , durch die Prismen gesehen, gleich stark beleuchtet erscheinen, so haben wir $J_1 = J_2$, woraus folgt, wenn:

$$f = \frac{l_1}{l_2}, \quad \text{dass}$$

$$(18) \quad f^2 = \frac{c^4 C^2 + d^4 D^2}{c^4 (1 - C^2) + d^4 (1 - D^2)}.$$

Aus den Fresnel'schen Formeln erhalten wir:

$$\frac{d^4}{c^4} = 1,008.$$

In der folgenden Tabelle findet man die Werthe von C^2 , D^2 und f für Natriumlicht, wenn der Abstand a der Hypothenusenfläche $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$.. $\frac{10}{10}$ Wellenlängen betragen:

$$L = 0,0,589 \text{ mm.}$$

a	C^2	D^2	f	a	C^2	D^2	f
$\frac{1}{10} L$	0,128	0,023	0,286	$\frac{6}{10} L$	0,841	0,461	1,363
$\frac{2}{10} L$	0,370	0,087	0,543	$\frac{7}{10} L$	0,878	0,537	1,554
$\frac{3}{10} L$	0,570	0,176	0,770	$\frac{8}{10} L$	0,904	0,603	1,743
$\frac{4}{10} L$	0,702	0,275	0,976	$\frac{9}{10} L$	0,923	0,658	1,940
$\frac{5}{10} L$	0,786	0,372	1,171	$\frac{10}{10} L$	0,936	0,703	2,132

IV. Ich werde nun den Apparat beschreiben, mit welchem die endgültigen Versuche ausgeführt wurden. Den Haupttheil desselben bildeten die obengenannten Glasprismen, von denen das eine, das in Fig. 2 mit ABC bezeichnet ist, ungeändert gelassen wurde; das andere dagegen wurde in der jetzt zu beschreibenden Weise modificirt. In die Hypothenusenfläche $A'B'B''A''$ (Fig. 5.), die 5 cm lang und 4 cm breit war, wurde eine ringförmige Vertiefung LM eingedreht, deren innerer Durchmesser 2,9, deren äusserer 3,15 cm betrug. Seine Tiefe war 0,15 cm. Die rectanguläre Kante des

Prismas wurde weggeschliffen, wie in Fig. 5_b und es wurden senkrecht zur Hypotenusenfläche drei Löcher gebohrt, die in Fig. 5_a bei *N*, *O* und *P* angegeben sind. *N* und *P* stehen in Verbindung mit der kreisförmigen Rinne *LM*. Mittels eingeschliffener Glasröhren konnte ein Luftstrom bei *N* ein- und bei *P* hinausgeleitet werden. Legt man nun die Prismen mit den Hypotenusenflächen gegeneinander, so geht der Luftstrom von *N* zu *P* durch *L* und *M*; wird dann *O* mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt, so strömt die Luft in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung. Der Abstand von *LNMP* zum Rande von *O* war 0,96 cm.

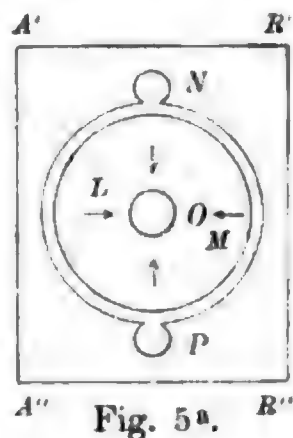


Fig. 5_a.



Fig. 5_b.

Die vollständige Aufstellung ist in Fig. 6 gezeichnet. Die Glasprismen I und II sind durch Schrauben und Muttern *M* gegeneinander gedrückt. Durch die Glasröhren *n* und *p* wird das zu untersuchende Gas ein- und ausgeleitet, das Rohr *o* steht mittelst einer Kautschukverbindung, die von einem weiteren, mit Glycerin gefüllten Glasrohr umgeben ist, mit dem Druckmesser *B* und der Prytz'schen Pumpe *C* in Verbindung, welche auch bei dem in II beschriebenen Versuche gebraucht wurde. Die Versuche wurden gewöhnlich in der Weise angestellt, dass man zuerst das zu untersuchende Gas hindurchleitete, dann die Pumpe in Wirksamkeit setzte, den Abstand der Hypotenusenflächen durch die in III beschriebenen Methoden bestimmte und dann das in gegebener Zeit hindurchgehende Gasvolumen mass. Zu diesem Zwecke wurden zwei Methoden gebraucht. Entweder wurde das Gas in einem getheilten Glasrohre (einem Eudiometer *D*) angesammelt, oder auch, besonders wenn der Abstand der Prismen sehr klein, die Strömung deshalb sehr langsam war, die Pumpe ausser Wirksamkeit gesetzt, die Zeit gemessen, die zu einer gewissen Druckänderung am Druckmesser *B* nothwendig war.

Ob es gleich meine Absicht war, die Strömung durch möglichst enge Spalten zu untersuchen, habe ich doch auch einige Versuche über die Strömung durch Spalten, deren Weite mehrere Wellenlängen betrug, angestellt. Es findet



dann eine verhältnissmässig starke Strömung statt, und war es deshalb nothwendig, eine gewöhnliche Geissler'sche Pumpe mit Hinzufügung eines Luftbehälters zu gebrauchen. Das Ganze wurde zuerst fast luftleer gemacht, dann die Verbindung mit der Pumpe losgelöst und endlich die Verminderung des Druckes in *B* gemessen. Derartige Versuche wurden mit Anwendung von drei verschiedenen Abständen *a* der Prismen gemacht.

Zuerst wurden die Prismen durch zwei dünne Streifen von Stanniol voneinander getrennt. Der Abstand *a* wurde aus den Formeln (10) berechnet und gleich 15,9 Wellenlängen für Natriumlicht gefunden. Das Volumen *V* des Luftbehälters und der Leitungen war 1900 cm³. Der Barometerstand war 751 mm bei 21,7° C. gemessen. Die Höhe *h* des Quecksilbers im Druckmesser wurde abgelesen sammt den Zeiten Δt zwischen zwei Ablesungen. Die untersuchten Gase sind Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure. Der Sauerstoff wurde aus chlorsaurem Kali, der Wasserstoff aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, sie wurden mittelst Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet. Die Kohlensäure wurde einem Behälter mit flüssiger Kohlensäure entnommen. Die Versuche wurden zwei- oder dreimal wiederholt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

$$V = 1900 \text{ cm}^3. \quad a = 15,9 \text{ L.}$$

<i>h</i>	Δt für			O	
	O	H	CO ₂	H	CO ₂
700,0	279	118	211	2,36	1,32
609,0	298	124	226	2,40	1,32
517,5	329	139	248,5	2,37	1,32
425,1	380	158	286	2,40	1,33
333,0	464	194	351,5	2,39	1,32
241,9	641	269	487	2,38	1,32
151,1					

Die zwei letzten Rubriken geben die Geschwindigkeit des Wasserstoffs und der Kohlensäure an, wenn die Geschwindigkeit des Sauerstoffs = 1 gesetzt wird. Dieses Verhältniss ist, wie man sieht, unabhängig von der Druckdifferenz *h*. Sein Mittelwerth ist für Wasserstoff 2,38 und für Kohlensäure 1,32. Die Strömung ist somit als eine

Transpiration zu betrachten, denn in diesem Falle ist nach Graham die Geschwindigkeit für Wasserstoff 2,28 und für Kohlensäure 1,38, wenn die des Sauerstoffs 1 ist.

In der nächsten Versuchsreihe wurden einige Stücke Blattgold zwischen die Prismen gelegt. Durch Messung der Streifen ward die Dicke der Luftschicht *a* gleich 8,3 Wellenlängen gefunden. Der Barometerstand war 754,1 mm bei 20,1° C., das Volumen des Luftbehälters und der Leitungen war 386 cm³.

$V = 386 \text{ cm}^3. \quad a = 8,3 \text{ L.}$

<i>h</i>	<i>Δt</i> für			$\frac{\text{O}}{\text{H}}$	$\frac{\text{O}}{\text{CO}_2}$
	O	H	CO ₂		
700,0	266,5	112	205,5	2,38	1,30
609,0	288,5	122	221,5	2,36	1,30
517,5	326,5	138,5	252,5	2,36	1,29
425,1	380	162	291,5	2,34	1,30
333,0	474,5	202,5	366,5	2,34	1,29
241,9	661	283	520	2,34	1,27
151,1					

Der Mittelwerth der Geschwindigkeit ist für Wasserstoff 2,35, für Kohlensäure 1,29.

In der dritten Versuchsreihe waren die Prismen nur durch etwas Staub voneinander getrennt. Nur die zwei ersten dunklen Streifen waren zu sehen, sie waren sehr verwaschen und die Bestimmung der Dicke der Luftschicht deshalb sehr unsicher. Ich schätze sie auf 4,3 Wellenlängen. Ich maass nur die Zeit, in der das Quecksilber im Manometer von 700 bis 609 mm sank; sie war für Sauerstoff 314, für Wasserstoff 124 und für Kohlensäure 260 Secunden. *V* war 80 cm³; der Barometerstand 756 mm bei 20° C. gemessen. Es ergibt sich, dass die Geschwindigkeit des Wasserstoffs 2,53, die der Kohlensäure 1,21 ist, wenn die Geschwindigkeit des Sauerstoffs als die Einheit genommen wird.

Die Hauptresultate der drei Versuchsreihen sind in der folgenden Tabelle enthalten:

<i>a</i>	H	CO ₂	<i>V</i>
∞ L	2,28	1,38	
15,9 L	2,38	1,32	1,000
8,3 L	2,35	1,29	0,225
4,3 L	2,53	1,21	0,040

Unter ∞L ist hier die für die Transpiration durch enge Röhren von Graham gefundene Geschwindigkeit angeführt. Man sieht, dass die Geschwindigkeit mit abnehmender Dicke der Luftschicht für Wasserstoff zunimmt, für Kohlensäure dagegen abnimmt. Die Abweichung von dieser Regel bei $a = 8,3 L$ ist sehr merkwürdig. Unter V ist die in gleicher Zeit durchströmende Gasmenge angegeben, wenn sie für $a = 15,9 L$ der Einheit gleich gesetzt wird. Es lässt sich zeigen, dass sie der dritten Potenz des Plattenabstandes proportional ist, wenn man von der gewöhnlichen Theorie der inneren Reibung der Flüssigkeiten ausgeht; damit stimmen die Versuche indess nicht überein.

Ich gehe nun zu den Versuchen über, bei welchen der Abstand der Hypotenusenflächen sehr klein war. Ich gebrauchte dann gewöhnlich das folgende Verfahren. Zuerst wurde die Pumpe in Wirksamkeit gesetzt, bis das Manometer z. B. 740 mm zeigte. Dann wurde die Pumpe ausser Wirksamkeit gesetzt. Wenn das Manometer dann 730 mm zeigte, wurde die Zeit mittelst eines Secundenschlägers notirt; dasselbe geschah, wenn das Manometer 720 mm zeigte u. s. f. War die Strömung äusserst langsam, so wurde das untere Ende des Fallrohres der Luftpumpe mit einem Glashahn versehen, der, wenn die Pumpe luftleer geworden war, verschlossen wurde. Man konnte dann das Steigrohr völlig mit Quecksilber füllen und die Versuche in der oben angegebenen Weise ausführen. Da nun der ganze Luftraum kleiner geworden war, konnte jeder Versuch in kürzerer Zeit beendigt werden.

Ich werde zuerst eine Versuchsreihe mittheilen, in welcher die Lichtquelle E (Fig. 4) in der Mitte zwischen den Schirmen F und G aufgestellt wurde. Die Hypotenusenflächen der Prismen wurden zuerst von Staub gereinigt, dann gegeneinander gedrückt, bis beide Schirme gleich stark leuchtend erschienen. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass das durchgehende Licht röthlich erschien, das zurückgeworfene dagegen eine bläuliche Färbung hatte. Um diesen Uebelstand zu überwinden, wurde eine gelbe Glasplatte vor das Auge gehalten. Im jetzigen Falle haben wir $f = 1$, und man findet dann aus der Tabelle p. 578 den Abstand der

Hypotenusenflächen ungefähr gleich 0,42 Wellenlängen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten:

$$a = 0,42 L. \quad \text{Bar. 758,2.} \quad \text{Therm. } 18,0^{\circ} \text{ C.}$$

Druck- messer	H				O		H	
	1	2	3	4	5	6	7	8
	m s	m s	m s	m s	m s	m s	m s	m s
730	1 4	1 0	1 3	3 38	4 2	3 46	1 6	1 2
725	1 7	1 7	1 6	4 5	3 51	4 3	1 13	1 6
720	1 17	1 15	1 13	4 28	4 26	4 36	1 14	1 13
715	1 24	1 22	1 18	4 56	4 48	5 2	1 24	1 20
710	4 52	4 44	4 40	17 7	17 7	17 27	4 57	4 41

Druck- messer	CO ₂				H		
	9	10	11	12	13	14	15
	m s	m s	m s	m s	m s	m s	m s
730	4 12	4 10	4 15	0 57	0 57	1 2	1 1
725	4 29	4 32	4 38	1 2	1 4	1 4	1 5
720	5 4	5 1	4 52	1 8	1 8	1 9	1 9
715	5 45	5 27	5 30	1 17	1 18	1 19	1 17
710	19 30	19 10	19 15	4 24	4 27	4 34	4 32

Es zeigen sich bei diesen Versuchen mehrere auffallende Unregelmässigkeiten; sie sind muthmaasslich durch das stossweise Sinken des Quecksilbers in dem Manometer, welches ziemlich eng war, hervorgebracht worden. Die Mittelwerthe sind:

1 — 3 Wasserstoff 4^m 45^s ! 9 — 11 Kohlensäure 19^m 18^s
 4 — 6 Sauerstoff 17 14 12 — 15 Wasserstoff 4 29
 7 — 8 Wasserstoff 4 49

Aus den drei ersten Mittelwerthen folgt, dass die Geschwindigkeit des Wasserstoffs 3,60 mal grösser, als die des Sauerstoffs ist, und aus den drei letzten, dass die Geschwindigkeit des Wasserstoffs 4,15 mal grösser ist, als die der Kohlensäure. Wir haben dann:

$$a = 0,42 L.$$

Sauerstoff 1,00, Wasserstoff 3,60, Kohlensäure 0,87.

In einer folgenden Versuchsreihe war $f = \frac{2}{3}$ und also $a = 0,25$ Wellenlängen. Die Zeit wurde gemessen, in der der Druckmesser von 740 mm bis 720 mm sank; sie war für Wasserstoff:

7^m 51^s, 8^m 5^s, 8^m 15^s, 8^m 0^s, 8^m 9^s, 8^m 18^s, 8^m 15^s;

Mittel 8^m 8^s. Abwechselnd damit wurde bei Anwendung von Sauerstoff gefunden:

31^m 27^s, 32^m 28^s, 33^m 4^s;

Mittel $32^m 20^s$. Man erhält hieraus, dass die Geschwindigkeit des Wasserstoffs 3,97 mal grösser ist, als die des Sauerstoffs. Der Barometerstand war 760,4 mm bei der Temperatur $18,9^{\circ} \text{C}$.

Nun wurden die Prismen gereinigt, dann zusammengelegt. Als der Abstand der Hypotenusenflächen so klein geworden war, dass f wieder gleich $\frac{2}{3}$ gefunden wurde, fand ich die Zeit, in welcher das Manometer von 740 mm bis auf 720 mm sank, für Wasserstoff gleich:

$9^m 57^s$, $9^m 59^s$, $9^m 52^s$, $9^m 47^s$;

im Mittel $9^m 54^s$. Abwechselnd damit wurde für Kohlensäure gefunden:

$46^m 47^s$, $46^m 50^s$;

Mittel $46^m 48,5^s$. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffs ist folglich 4,73 mal grösser, als die der Kohlensäure. Wir haben also:

$$a = 0,25 L.$$

Sauerstoff 1,00, Wasserstoff 3,97, Kohlensäure 0,84.

Dies zeigt deutlich, dass schon, wenn die Dicke der Luftschicht $\frac{1}{4}$ Wellenlänge ist, die Strömungsgeschwindigkeit ihren theoretischen Werth 4 erlangt hat. Wird die Luftschicht noch dünner, so bleibt das Verhältniss der Geschwindigkeiten wesentlich ungeändert. Bei zwei Versuchsreihen wurde gefunden:

	$a = 0,18 L$	$a = 0,12 L$
Sauerstoff	1,00	1,00
Wasserstoff	3,91	3,92

Dass die Resultate etwas von dem von der Theorie geforderten Werthe abweichen, hat wahrscheinlich seine Ursache darin, dass der Wasserstoff nicht ganz rein war.

Das specifische Gewicht der Kohlensäure ist 1,375, wenn das des Sauerstoffs 1,000 ist. Nun ist:

$$\sqrt{\frac{1}{1,375}} = 0,853,$$

und Kohlensäure sollte also 0,853 mal langsamer strömen als Sauerstoff. Damit stimmt schon die oben für $a = 0,25 L$ gefundene Geschwindigkeit sehr gut. Zwei spätere Versuchsreihen gaben für $a = 0,18 L$

das eine Mal	0,79	} Mittel 0,82
„ andere „	0,85	

für das Verhältniss zwischen den Geschwindigkeiten von Kohlensäure und Sauerstoff.

Auch über die Strömung bei grösserer Dicke der Luftschicht habe ich einige Versuche angestellt. Ich maass dabei die Zeit, in welcher das Manometer von 725 mm bis 705 mm sank. Es war $f = 2$, und also $a = 0,93$ Wellenlängen. Es wurde gefunden:

Sauerstoff	8 ^m 43 ^s	8 ^m 43 ^s	Mittel	8 ^m 43 ^s
Wasserstoff	2 46	2 45	„	2 45,5
Kohlensäure	8 42	8 49	„	8 45,5

Hieraus ergibt sich:

$a = 0,93 L.$

Sauerstoff 1,00, Wasserstoff 3,16, Kohlensäure 1,00.
Der Barometerstand war 752,2 bei der Temperatur 20,0° C.

In der folgenden Tabelle habe ich alle gefundenen Resultate zusammengestellt:

Sauerstoff = 1,00.

a	Wasserstoff	Kohlensäure	a	Wasserstoff	Kohlensäure
∞	2,28	1,38	0,42	3,60	0,87
15,9	2,38	1,32	0,25	3,97	0,84
8,3	2,35	1,29	0,18	3,91	0,82
4,3	2,53	1,21	0,12	3,92	—
0,93	3,16	1,00			

Es geht also aus den Versuchen hervor, dass man schon eine Abweichung von den Gesetzen der Transpiration bemerken kann, wenn die Weite der Oeffnungen, durch welche die Strömung stattfindet, 16 Wellenlängen für Natriumlicht, oder ungefähr 0,01 mm, ist. Ist die Weite gleich $\frac{1}{4}$ Wellenlänge oder ungefähr 0,0315 mm, so ist die Strömung mit der Diffusion durch Graphit oder Hydrophan zu vergleichen.

Je dünner die Luftschicht wird, in welcher die Strömung stattfindet, je weniger Luft geht hindurch; es schien mir nun wahrscheinlich zu sein, dass das hindurchgehende Luftvolumen bei sehr kleiner Dicke zuletzt der Dicke selbst proportional werden müsste. Ich habe deshalb einige Versuche mit Wasserstoff angestellt, bei welchen a verschiedene Werthe hatte.

Zuerst wurde die Dicke der Schicht a gleich 0,42 L gemacht. Zu einer Druckänderung von 730 zu 710 mm war

dann 3^m 33^s nothwendig. Nun wurde $a = 0,18 L$ gemacht; die Zeit wurde dann gleich 12^m 8^s gefunden. Wurde nun a wieder gleich 0,42 L gemacht, so fand ich 4^m 0^s. Zwei andere Versuche gaben für $a = 0,18 L$ 12^m 10^s und für $a = 0,42 L$ 3^m 48,5^s. Die Resultate sind im Mittel:

$a = 0,42$	3 ^m 47 ^s
$a = 0,18$	12 9

Eine zweite Versuchsreihe gab die folgenden Resultate:

$a = 0,93$	2 ^m 53 ^s	3 ^m 3 ^s	Mittel	2 ^m 58 ^s
$a = 0,42$	8 44	8 58	„	8 51

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Proportionalität zwischen der Dicke und dem durchströmenden Luftvolumen noch nicht eingetreten ist; doch scheint es nicht unmöglich, dass sie wirklich bei äusserst kleinen Werthen von a stattfindet.

Zweimal habe ich die Menge von Wasserstoff gemessen, die zwischen den Hypotenusenflächen hindurchströmte, wenn a gleich 0,22 L war. Das eine Mal wurde in einer Stunde 1,05 cm³ angesammelt; die Druckdifferenz war 759,7 mm. Der Barometerstand 764,8 mm, beide bei 21,9° C. gemessen. Man kann annehmen, dass das Luftvolumen 1,06 cm³ gewesen wäre bei einem Barometerstand und einer Druckdifferenz von 760 mm. Der Versuch wurde einen Monat später wiederholt und gab 1,04 cm³.

Das Verhalten gemischter Gase wird in einer folgenden Mittheilung behandelt werden. Ich bemerke nur, dass die Geschwindigkeit viel kleiner ist, als sie sein sollte, wenn jeder Bestandtheil ungehindert von Seite der anderen hindurchging; dass Atmolyse stattfindet, ist schon im zweiten Abschnitt gezeigt. Ein einzelnes Beispiel mag angeführt werden. Die ursprüngliche Mischung enthielt 50,8 Proc. Wasserstoff und 49,2 Proc. Sauerstoff; bei einer Dicke a gleich 0,42 L wurde dann gefunden, dass die durchgeströmte Mischung 67 Proc. Wasserstoff und 33 Proc. Sauerstoff enthielt.

Schliesslich bemerke ich, dass viele von den Versuchen von Hrn. Assistenten A. Runólfsson gemacht worden sind.

Kopenhagen, August 1890.

XV. Ueber das Dalton'sche Gesetz; von B. Galitzine.

Einleitung,

Das sogenannte Dalton'sche Gesetz sagt bekanntlich aus: „In einer Mischung verschiedener, chemisch nicht aufeinander wirkender Gase setzt sich der gesammte von der Mischung auf die Gefässwände ausgeübte Druck aus der Summe der Partialdrucke jedes einzelnen Bestandtheiles zusammen.“ Auf gesättigte Dämpfe übertragen, lautet dies Gesetz wie folgt: „Die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem mit Gas erfüllten Raum ist gleich derjenigen im Vacuum.“

Um dieses Gesetz zu prüfen, ist eine ganze Reihe von verschiedenen Versuchen angestellt worden; jedoch die Frage nach der Anwendbarkeit des Dalton'schen Gesetzes und den Grenzen, innerhalb derer seine Richtigkeit als erwiesen angenommen werden darf, ist noch lange nicht endgültig entschieden. Deshalb habe ich diese Frage wieder aufgenommen und einige weiter unten zu besprechende Versuche angestellt, welche mir nachher Veranlassung zu einigen theoretischen Betrachtungen boten. Demgemäss zerfällt meine Arbeit in drei Haupttheile:

- I. Besprechung früherer Arbeiten und Untersuchungen;
- II. Experimentelle Untersuchungen;
- III. Theoretische Untersuchungen.

Vor allen Dingen möchte ich jedoch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. F. Kohlrausch und Hrn. Dr. Wiener für ihre freundliche Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

I. Theil.

Besprechung früherer Arbeiten und Untersuchungen.

Das Dalton'sche Gesetz.

Die ersten Beobachtungen rühren von Dalton¹⁾ selbst her, und sind später von Henry²⁾ erweitert worden.

Die Resultate derselben lassen sich in der folgenden, ebenfalls von Dalton herrührenden Hypothese zusammenfassen, nämlich dass verschiedenartige Gasmolecüle einander weder abstossen noch anziehen. Auch Henry³⁾ spricht sich dahin aus, dass jedes Gas für jedes andere so gut als ein Vacuum sei. Diese Hypothese ist häufig ganz falsch aufgefasst worden, indem man daraus den Schluss zog, dass verschiedenartige Gase keinerlei Druck aufeinander ausübten. Diese Annahme ist offenbar ganz und gar unzulässig.⁴⁾

Nach Dalton und Henry hat Gay-Lussac⁵⁾ die Richtigkeit des Dalton'schen Gesetzes nachzuweisen geglaubt.

Später wurde derselbe Gegenstand von Magnus⁶⁾ und besonders ausführlich von Regnault⁷⁾ behandelt.

Regnault⁸⁾ untersuchte die Compressibilität von Mischungen verschiedenartiger Gase, um zu bestimmen, ob dieselbe sich aus der bekannten Zusammensetzung der Mischung und ebenfalls bekannten Compressibilität jedes einzelnen Bestandtheiles der Dalton'schen Theorie gemäss berechnen liesse.

Es ergab sich hierbei kein einfaches Resultat; die Be-

1) Dalton, Manch. Phil. soc. 5. p. 535. 1802; Gilbert's Ann. 12. p. 385. 1803; auch 15. p. 21. 1803.

2) Henry, Nicholson's Journ. 8. p. 297. 1804; Gilbert's Ann. 21. p. 393. 1805.

3) Henry, Gilbert's Ann. 21. p. 394. 1805; Nicholson's Journ. 8. p. 297. 1804.

4) Man sehe: O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877. p. 30. Lamont, Pogg. Ann. 118. p. 168. 1863. O. E. Meyer u. Springmühl, Pogg. Ann. 146. p. 540. 1873.

5) Gay-Lussac, Ann. de chim. et de phys. 95. p. 314. 1815; auch Biot, Traité de phys. 1. p. 298, wo die Beobachtungen Gay-Lussac's zum ersten mal beschrieben werden.

6) Magnus, Pogg. Ann. 38. p. 488. 1836.

7) Regnault, Mém. de l'Acad. des scienc. 26. p. 722 u. 729. 1862.

8) Regnault, Mém. de l'Acad. des scienc. 26. p. 256. 1862.

obachtungen zeigen nur, dass für dieselbe Druckänderung — der angewandte Druck überstieg kaum 2 Atmosphären — die Compressibilität einer solchen Mischung jedenfalls zwischen denjenigen der Bestandtheile liegt.

Ausser diesen Beobachtungen hat Regnault auch das Verhalten von gesättigten Dämpfen in mit Gas erfüllten Räumen sorgfältig untersucht. Bei seinen ersten Versuchen¹⁾ über die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes in Luft und Stickstoff für Temperaturen zwischen 0 und 40° C. fand er, dass die Spannkraft des Wasserdampfes in einem Gase stets etwas kleiner blieb, als im Vacuum; da aber der Unterschied nur sehr klein war, fast immer kleiner als $\frac{1}{50}$ der totalen Spannkraft, so glaubte Regnault diese Differenz einem constanten Fehler seiner Beobachtungsmethode zuschreiben und die Richtigkeit des Dalton'schen Gesetzes wenigstens innerhalb jener Grenzen anerkennen zu müssen.

Bei seinen späteren Versuchen²⁾ mit flüchtigeren Flüssigkeiten, wie Aethyläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol fand Regnault zuweilen (hauptsächlich bei Aethyläther), schon ganz beträchtliche Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz.

Die Spannkraft im Vacuum war stets grösser als in Luft. Der maximale Werth dieses Unterschiedes, welchen wir mit Δ bezeichnen wollen, fand sich mit 36,2 mm für Aethyläther bei 29,3° C., was schon 5,8 Proc. der Spannkraft im Vacuum ausmachen würde. Der Druck der trockenen Luft bei 0° war dabei gleich 707 mm.

Der Gang der Zahlen Δ mit der Temperatur war ein ziemlich unregelmässiger, ausserdem änderte sich die Spannkraft in Luft bei genau derselben Temperatur auch mit der Zeit.

Obgleich die Spannkraft in Luft also stets kleiner als im Vacuum ausfiel, hat jedoch Regnault aus seinen Beobachtungen den Schluss gezogen, dass das Dalton'sche Gesetz ein theoretisches Gesetz sei, welches in Wirklichkeit deshalb keine vollständige Bestätigung findet, weil die Gefässwände des mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ge-

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 15. p. 129. 1845.

2) Regnault, Mém. de l'Acad. des scienc. 26. p. 679. 1862.

füllten Apparates auf die Spannkraft desselben störend einwirken und zwar in folgender Weise. Wenn man eine Flüssigkeit in einem mit Luft erfüllten Glasgefäß bis zu einer gewissen constant bleibenden Temperatur erwärmt, so sendet dieselbe Dampf aus, dessen Spannkraft diejenige im Vacuum zu erreichen strebt. Nun aber wird dem Dampfraum wegen der hygroskopischen Affinität des Glases ein Theil des Dampfes entzogen und an den Gefäßwänden condensirt. Die so durch Condensation entstandene Flüssigkeitsschicht kann sich nur bis zu einer gewissen Dicke vermehren. Hat sie deren Grenzwertb überschritten, so werden die Flüssigkeitstheilchen durch die Wirkung der Schwere an den Wänden entlang nach unten fließen und sich wieder mit der ursprünglichen Flüssigkeit vereinigen. Könnten die dem Dampfraum entzogenen Theilchen sofort durch neue ersetzt werden, wie dies z. B. bei der Verdampfung im Vacuum der Fall ist, so würde nach Regnault der Druck des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem Gas keine Erniedrigung erfahren. In Wirklichkeit hindert aber das Vorhandensein eines Gases die rasche Verdampfung der Flüssigkeit, und es dauert immer eine gewisse Zeit, bis die Dampftheilchen durch das vorhandene Gas hindurch bis zu den obersten Schichten des Dampfraumes durchdiffundirt sind, sodass z. B. die in der Zeiteinheit verdampfte Flüssigkeitsmenge schon nicht mehr ausreicht, um die an den Gefäßwänden condensirte vollständig zu ersetzen. Da aber die Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Theilchen in dieser Weise kleiner wird, so muss auch die Spannkraft des Dampfes einer Flüssigkeit im Gase etwas kleiner ausfallen. Diese Verringerung des Dampfdruckes dauert fort bis zu demjenigen Moment, wo die in der Zeiteinheit condensirte Flüssigkeitsmenge der von neuem verdampften völlig gleich ist.

Diese Auffassung Regnault's scheint mir etwas bedenklich, da die beobachteten Abweichungen vom Dalton'schen Gesetze durchaus nicht unbedeutend sind. Dass diese Abweichungen auf eine etwaige Einwirkung der Gefäßwände zurückgeführt werden können, wird auch von Wüllner auf Grund seiner theils mit Grotrian¹⁾, theils mit Velten

1) Grotrian, Wied. Ann. 11. p. 545. 1880.

ausgeführten Versuche, sowie auch derjenigen von Herwig¹⁾ bezweifelt, denn es ergab sich daraus, dass wenigstens bei reinen Dämpfen die Adhäsion des Dampfes an den Wänden keine merkliche Wirkung ausüben dürfte.

Nun hat aber Wüllner auch bei reinen Dämpfen ganz besondere Anomalien beobachten können. Wurde das Volumen eines luftfreien Gefäßes, welches mit einer Flüssigkeit, resp. ihren gesättigten Dämpfen gefüllt war, verkleinert, so konnte man die Spannkraft des Dampfes in demselben über die normale Spannkraft im Vacuum bringen.

Diese und andere von Wüllner beobachtete²⁾ Anomalien scheinen ihren Grund in dem Verhalten der gesättigten Dämpfe selbst zu haben und nicht von secundären Wirkungen abzuhängen. Die Sache verhält sich so, als ob die sogenannte Spannkraft des gesättigten Dampfes, d. h. die Spannkraft bei Ueberschuss von Flüssigkeit, keine eigentliche Constante wäre, sondern zwischen gewissen Grenzen schwanken könnte. Dieses merkwürdige Resultat sprechen Wüllner und Grotrian in den Worten aus³⁾: „Bis jetzt können wir uns des Schlusses nicht erwehren, dass eine constante Maximalspannung der Dämpfe in dem bisher angenommenen Sinne nicht existirt.“

Aehnliche Anomalien sind auch mehrfalls von anderen Experimentatoren, wie Donny⁴⁾, Dufour⁵⁾, Krebs⁶⁾, Coulier⁷⁾, Aitken⁸⁾ und Kiessling⁹⁾ Blümcke¹⁰⁾, Ramsay und Young¹¹⁾, Guglielmo und Musina¹²⁾ beobachtet worden.

1) Herwig, Pogg. Ann. 137. p. 592. 1869; auch Wüllner, Lehrb. d. Exp.-Phys. 3. 4. Aufl. p. 704.

2) Wüllner, Lehrbuch der Exp.-Physik. 4. Aufl. 3. p. 704, 705, 706. 760—763.

3) Wüllner u. Grotrian, Wied. Ann. 11. p. 604. 1880.

4) Donny, Ann. de chim. et de phys. 16. p. 167. 1846.

5) Dufour, Pogg. Ann. 124. p. 295. 1865.

6) Krebs, Pogg. Ann. 133. p. 673. 1868; 136. p. 144. 1869.

7) Coulier, Journ. de pharm. et de chim. (4) 22. p. 165. 1875.

8) Aitken, Nature. 23. p. 195. 384. 1881.

9) Kiessling, Abh. des naturw. Ver. Hamburg-Altona III. Abth. 1884; siehe auch R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 508. 1886.

10) Blümcke, Wied. Ann. 36. p. 911. 1889.

11) Ramsay u. Young, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. p. 63. 1889.

12) Guglielmo u. Musina, Riv. scient.-industr. di Firenze. Anno 1887. 19. N. 16—17. p. 186.

Aus theoretischen Gründen kann man ebenfalls bei Zugrundelegung der Van der Waals'schen¹⁾ oder Clausius'schen²⁾ Zustandsgleichung die Möglichkeit solcher Erscheinungen übersehen.

Beim Vorhandensein eines indifferenten Gases im Dampfraum kann man wohl denken, dass diese Anomalien in noch stärkerem Grade auftreten können.

Aber obgleich naturgemässe Anomalien in dem Verhalten der gesättigten Dämpfe, sowie auch die störende Wirkung der Gefässwände zu den Abweichungen und Unregelmässigkeiten der Beobachtungsergebnisse Regnault's beigetragen haben können, kann ich mich doch der Schlussfolgerung Regnault's, dass nämlich das Dalton'sche Gesetz ein theoretisch strenges sei, nicht anschliessen, denn die Abweichungen sind zu gross, um auf secundäre Ursachen zurückgeführt werden zu können.

Die Beobachtungen Regnault's sind in einem verhältnissmässig sehr geringen Temperaturintervall ausgeführt. Da es von grossem Interesse war, dieselben bei viel höheren Temperaturen und Drucken fortzusetzen, um eine klarere Einsicht in diese complicirten Erscheinungen gewinnen zu können, so habe ich dieser Erweiterung von Regnault's Beobachtungen einen Theil meiner eigenen experimentellen Untersuchungen gewidmet.

Ausser Regnault wurde derselbe Gegenstand von Krönig³⁾, Troost und Hautefeuille⁴⁾ behandelt. Sie gelangten dabei zu dem Resultate, dass die Dalton'sche Partialdrucktheorie der Wirklichkeit nicht vollständig entspricht.

Die wichtigsten auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen verdanken wir Andrews. So erkannte Andrews⁵⁾, dass für sehr stark comprimirt Gase das Dalton'sche Gesetz ganz und gar unrichtig sei. Zum Beweis führt Andrews

1) Van der Waals, Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.

2) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 337. 1880.

3) Krönig, Pogg. Ann. 123. p. 299. 1864.

4) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 83. p. 333. 975. 1876.

5) Andrews, Proc. Roy. Soc. 23. p. 581. 1875; Phil. Mag. (5) 1. p. 78. 1876.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLI.

folgendes Zahlenbeispiel an: Bei einer Temperatur von $7,6^{\circ}\text{C}$. wird reine Kohlensäure unter einem Druck von ungefähr 42,5 Atmosphären flüssig, während man ein Gemisch von 3 Vol. Kohlensäure mit 4 Vol. Stickstoff bei derselben Temperatur einem Druck von 283,9 Atmosphären aussetzen kann, ohne dass die Kohlensäure sich als Flüssigkeit niederschlägt, obwohl das Volumen hierbei auf den 378. Theil reducirt wird. Andrews meint sogar, dass kein Druck ausreichen würde, das Gemisch zu verflüssigen, so lange die Temperatur nicht auf -20°C . gebracht wird. Es bedarf nur eines Zusatzes des zehnten Theiles Luft oder Stickstoff zu Kohlensäure, um ihre kritische Temperatur um mehrere Grade zu erniedrigen.

Vor kurzem nach dem Tode des Verfassers ist ein sehr reiches Zahlenmaterial über die Compressibilität einer Mischung von 3 Vol. Kohlensäure mit 4 Vol. Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen veröffentlicht worden.¹⁾ Andrews selber hat eigentlich aus seinen Beobachtungen wenige Schlüsse gezogen, obgleich dieselben unbedingt eingehende Verarbeitung und Besprechung verdienen. Zunächst untersuchte er die Zusammendrückbarkeit des erwähnten Gemisches bei einer Temperatur von $2,2^{\circ}$, nachher bei $7,5$, $31,3$ und $48,4^{\circ}\text{C}$. unter Anwendung von sehr hohem Druck; das Maximum desselben betrug 283,90 Atmosphären.²⁾ In keinem Falle konnte Andrews trotz dieses hohen Druckes die Bildung von flüssiger Kohlensäure wahrnehmen, obgleich bei der ersten Beobachtungsreihe (bei $2,2^{\circ}$) die Temperatur um 29° unter der kritischen Temperatur der Kohlensäure stand. Um auch das Verhalten dieses Gemisches zum Dalton'schen Gesetz zu bestimmen, verfuhr Andrews auf folgende Weise: Er berechnete nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz den Partialdruck des Stickstoffs und untersuchte alsdann die Abhängigkeit des Druckes der im Gemisch befindlichen Kohlensäure vom Volumen. Die auf diesem Wege gewonnenen Curven wichen von denjenigen für reine Kohlensäure in beträchtlicher Weise ab, woraus Andrews den Schluss zog,

1) Andrews, Phil. Trans. 178 A. p. 45. 1887.

2) Das ist die unreducirte Angabe eines Wasserstoffmanometers. Der wirkliche Druck ist gleich 356,9 Atmosphären.

dass das Dalton'sche Gesetz für stark comprimirte Gasgemische als unrichtig anzusehen sei. Aus dem Umstande, dass in keinem der vorliegenden Fälle bei so starken Compressionen sich Flüssigkeit gebildet hat, folgt, dass dieser Zusatz von Stickstoff zu Kohlensäure die kritische Temperatur der letzteren in ganz beträchtlicher Weise erniedrigt.

Um in dieser letzten Frage etwas Klarheit zu schaffen, zog Andrews noch andere Mischungen in den Kreis seiner Untersuchungen. — Für eine Mischung von 3,43 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Stickstoff bestimmte Andrews die kritische Temperatur zu 14° , während die der reinen Kohlensäure nach Andrews $= 30,9^{\circ}$ ist.

Obgleich Andrews die Unzulässigkeit des Dalton'schen Gesetzes für stark comprimirte Gase erkannte, und dieses Resultat in voller Schärfe aussprach, hat er doch die Grösse der Abweichungen von demselben nicht näher angegeben; deshalb habe ich ¹⁾ diese Rechnungen selber ausgeführt und die Resultate derselben in den gleich mitzutheilenden Tabellen zusammengestellt.

Was die Behandlung der Zahlenangaben Andrews' betrifft, so ist zunächst zu bemerken, dass derselbe die verschiedenen Drucke des Gemisches an einem Wasserstoffmanometer maass; um dessen Angaben in Atmosphären auszudrücken, habe ich mich der Clausius'schen Zustandsgleichung bedient unter Benutzung der von Sarrau für Wasserstoff berechneten Constanten.²⁾ Die Partialdrucke der Kohlensäure und des Stickstoffs sind ebenfalls nach der Clausius'schen Zustandsgleichung ausgerechnet, indem ich dabei für Stickstoff die Sarrau'schen³⁾, für Kohlensäure dagegen die ganz neulich von Blümcke ⁴⁾ berechneten Constanten benutzte, da letztere mir am zuverlässigsten schienen. Bei Vergleichung der Summe dieser Partialdrucke mit dem von Andrews direct beobachteten Druck des Gemisches ergibt die Differenz beider Zahlen die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetz.

1) B. Galitzine, Inauguraldissertation. Strassburg 1890. p. 23.

2) Sarrau, Compt. rend. 94. p. 847. 1882.

3) Sarrau, l. c.

4) Blümcke, Beibl. 12. p. 458. 1888.

Die Clausius'sche Zustandsgleichung lautet bekanntlich wie folgt¹⁾:

$$\left[p + \frac{a}{T(v + \beta)^2} \right] (v - b) = R \cdot T$$

worin p den Druck, v das Volumen und T die absolute Temperatur bezeichnen; a , β , b und R sind constante Grössen, deren Werthe für die drei erwähnten Gase hier zusammengestellt werden mögen:

	a	β	b	R	
Wasserstoff	0,0551	—0,03430	0,000 887	0,003 663	(Sarrau)
Stickstoff	0,4464	0,03263	0,001 359	0,003 663	(Sarrau)
Kohlensäure	2,0935	0,03977	0,000 843	0,003 688	(Blümcke).

Bei diesen Werthen der Constanten ist als Druckeinheit der Druck einer Atmosphäre angenommen, als Volumeneinheit dasjenige Volumen, welches das betreffende Gas bei 0° und unter dem Drucke einer Atmosphäre einnehmen würde. In den folgenden Tabellen bedeuten:

p_w die nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz berechnete Angabe eines Wasserstoffmanometers,

p_g den nach der Clausius'schen Formel corrigirten Gesamtdruck des Gemisches,

t die Temperatur des Gasgemisches in Celsiusgraden ausgedrückt,

v das vom Gemisch eingenommene Volumen²⁾.

p_1 den Partialdruck des Stickstoffs } nach dem Dalton'schen Gesetz ber.,
 p_2 den Partialdruck der Kohlensäure }

p die Summe beider ($= p_1 + p_2$),

Δ die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetz ($= p - p_g$).

Alle Drucke sind in Atmosphären ausgedrückt.

1) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 337. 1880.

2) Wobei als Volumeneinheit das Volumen des Gemisches bei 0° und unter dem Druck einer Atmosphäre angenommen ist.

Zusammendrückbarkeit eines Gemisches
von 3 Vol. CO₂ und 4 Vol. N₂.

Erste Beobachtungsreihe. Temp. 2,2° C.

P_w	P_g	t	v	P_1	P_2	P	Δ
42,05	43,30	2,32°	0,02138	26,83	17,76	44,59	+1,29
48,68	50,36	2,34	1805	31,76	20,51	52,27	1,91
51,64	53,52	2,08	1681	34,07	21,72	55,79	2,27
54,73	56,85	2,38	1575	36,40	22,94	59,34	2,49
58,43	60,85	2,06	1455	39,35	24,40	63,75	2,90
62,63	65,42	2,10	1338	42,80	26,06	68,86	3,44
67,20	70,43	2,16	1229	46,60	27,81	74,41	3,98
79,47	84,03	2,21	0998	57,43	32,30	89,73	5,70
87,73	93,33	2,21	881	65,11	35,09	100,2	6,9
97,21	104,2	2,17	772	74,40	38,00	112,4	8,2
108,6	117,4	2,21	668	86,23	41,11	127,3	9,9
123,4	134,9	2,25	568	101,9	44,24	146,1	11,2

Zweite Beobachtungsreihe. Temp. 7,5° C.

P_w	P_g	t	v	P_1	P_2	P	Δ
39,68	40,79	7,50°	0,02350	24,91	16,76	41,67	+0,88
41,56	42,78	7,50	2231	26,24	17,55	43,79	1,01
43,66	44,99	7,50	2109	27,75	18,43	46,18	1,19
46,00	47,49	7,53	1987	29,45	19,40	48,85	1,36
51,48	53,36	7,51	1744	33,56	21,66	55,22	1,86
54,75	56,88	7,59	1625	36,03	22,98	59,01	2,13
58,24	60,68	7,50	1512	38,70	24,36	63,06	2,38
62,46	65,25	7,50	1391	42,07	26,04	68,11	2,86
67,07	70,30	7,50	1274	45,95	27,89	73,84	3,54
73,00	76,88	7,50	1149	50,96	30,17	81,13	4,25
79,22	83,84	7,51	1054	55,59	32,15	87,74	3,90?
87,20	92,80	7,50	0926	63,34	35,19	98,53	5,73

Bemerkung. Erst nachdem diese Rechnungen zum grössten Theil ausgeführt waren, habe ich von der neuen Mittheilung von Margules an die Wiener Academie vom 6. Juni 1889 Kenntniss nehmen können. Die Rechnungen von Margules sind den meinen vollständig analog; da sie aber etwas anders ausgeführt sind, theile ich meine eigenen Rechnungen hier mit. Die von Margules und mir berechneten Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz haben denselben Gang.

Obgleich in dieser und der folgenden Tabelle die reine Kohlensäure bei den letzten Drucken schon theilweise flüssig sein musste, gebe ich doch ihren Partialdruck, wie er sich nach der Clausius'schen Zustandsgleichung berechnet, immer noch an.

Die Zahlen der elften Zeile der zweiten Tabelle sind wenig zuverlässig, da, wie schon Margules (Wien. Ber. 98. Juni 1889) hervorgehoben hat, bei Andrews vermuthlich ein Schreibfehler vorliegt (79,22 statt 78,22).

Zweite Beobachtungsreihe. (Fortsetzung.)

p_w	p_g	t	v	p_1	p_2	p	Δ
96,50	103,5	7,08°	0,00808	72,59	38,34	110,9	+ 7,4
108,7	117,6	7,48	691	85,30	42,17	127,5	9,9
144,0	160,1	7,54	495	120,7	49,08	169,8	9,7
166,4	188,6	7,50	422	143,3	51,19	194,5	5,9
173,4	197,5	7,49	404	150,3	51,56	201,9	4,4
215,7	254,8	7,50	332	187,7	51,78	239,5	-15,3
283,9	356,9	7,49	272	239,0	48,80	287,8	-69,1

Dritte Beobachtungsreihe. Temp. 31,3° C.

p_w	p_g	t	v	p_1	p_2	p	Δ
42,26	43,51	31,35°	0,02445	26,12	17,93	44,05	+ 0,54
49,43	51,21	31,31	2055	31,09	20,95	52,04	0,83
55,82	58,07	31,21	1795	35,62	23,59	59,21	1,14
63,87	66,96	31,40	1542	41,53	26,91	68,44	1,48
72,34	76,30	31,14	1337	47,93	30,30	78,23	1,93
89,26	95,33	31,06	1045	61,52	36,93	98,45	3,12
110,0	119,1	31,36	816	79,35	44,51	123,9	4,8
145,6	161,9	31,35	586	112,1	55,43	167,5	5,6
221,7	262,8	31,30	377	181,6	69,07	250,7	-12,1

Vierte Beobachtungsreihe. Temp. 48,4° C.

p_w	p_g	t	v	p_1	p_2	p	Δ
41,90	43,13	48,22°	0,02635	25,64	17,87	43,51	+ 0,38
48,80	50,48	48,11	2239	30,21	20,74	50,95	+ 0,47
55,86	58,85	48,48	1929	35,15	23,76	58,91	+ 0,06
64,18	68,03	48,43	1662	40,86	27,13	67,99	- 0,04
72,54	77,39	48,66	1448	47,01	30,62	77,63	+ 0,24
110,5	121,4	48,38	0896	76,74	45,47	122,2	+ 0,8
147,1	166,3	48,49	646	108,0	58,04	166,0	- 0,8
223,6	269,8	48,47	480	168,1	75,29	243,4	-26,4

Diese Tabellen zeigen, dass im allgemeinen die Summe der Partialdrucke beider Gase grösser als der wirklich beobachtete Druck ausfällt, wobei der Unterschied bei niedriger Temperatur ganz bedeutende Werthe annehmen kann. Ausserdem stellt sich das merkwürdige Resultat heraus, dass bei fortgesetzter Compression die Abweichungen Δ anfangs zunehmen, ein Maximum erreichen, dann wieder abnehmen, durch Null hindurch ins Negative übergehen, ja sogar sehr bald grosse, negative Werthe erreichen. Obgleich die absoluten Werthe von Δ bei so kleinen Volumina v etwas fehler-

haft sein können, da die Manometerangaben schon ganz beträchtliche Correctionen erfordern¹⁾, beeinflusst das doch den Gang der Zahlen Δ wahrscheinlich nicht wesentlich. Bei einem bestimmten kleinen Volumen wird $\Delta = 0$; für diesen Punkt führt also das Dalton'sche Gesetz zu einem richtigen Werthe des Gesamtdruckes. Wird das Volumen noch mehr vermindert, so ändert Δ sein Vorzeichen.

Je höher die Temperatur, desto kleiner sind die Abweichungen. Bei der letzten Beobachtungsreihe, die bei der Temperatur von $48,4^{\circ}$ C. ausgeführt wurde, also bei einer Temperatur, welche die kritische der reinen Kohlensäure um 17° übersteigt, sind die Abweichungen Δ (mit Ausschluss des letzten Werthes) ganz minimal.

Es ist ferner die Spannkraft des Aetherdampfes in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure, sowie auch diejenige von Schwefelkohlenstoff in Luft von Guglielmo und Musina²⁾ untersucht worden. Die Spannkraft in einem Gase fand sich stets kleiner als im Vacuum.

Für ein Gemisch von einem Volumen Aetherdampf mit gleichem Volumen Luft, deren Druck eine Atmosphäre beträgt, soll nach Guglielmo und Musina der Unterschied schon 4,6 mm betragen.

Ähnliche Versuche sind in neuerer Zeit von F. Braun³⁾ ausgeführt worden. Er stellte sich die Frage, ob der Druck eines in der Nähe seines Condensationspunktes stehenden Gases sich beim Mischen mit einem anderen Gas ändere, und fand, dass der Druck eines Gemisches zweier Gase im allgemeinen kleiner ist als die Summe der Partialdrucke. Doch gibt es auch Fälle⁴⁾, wo der Gesamtdruck grösser ausfallen kann, als derjenige, welchen das Dalton'sche Gesetz verlangt. Dieses Resultat ist interessant; wir haben ähnliches schon bei den Versuchen Andrews' für ein Gemisch von CO_2 und N_2 bei sehr hohen Drucken gefunden.

1) Die letzte Druckangabe in der zweiten Tabelle erfordert schon eine Correction von 73 Atmosphären.

2) Guglielmo u. Musina, Riv. scient.-industr. di Firenze, Anno 19. 1887. N. 16—17. p. 185.

3) F. Braun, Wied. Ann. 34. p. 943. 1888.

4) Mischungen mit Wasserstoff. Siehe III. Theil dieser Abhandlung.

Ueber die kritische Temperatur von Gemischen.

In unmittelbarem Zusammenhang mit den Abweichungen, welche Gase und Dämpfe in ihrem Verhalten zum Dalton'schen Gesetze zeigen, steht die Lehre von der kritischen Temperatur von Gemischen zweier Gase, resp. die Aenderung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit bei Anwesenheit eines indifferenten Gases.

Dass das Vorhandensein eines indifferenten Gases die kritische Temperatur einer Flüssigkeit in ganz bedeutender Weise erniedrigen kann, haben wir schon bei der Besprechung der Andrews'schen¹⁾ Versuche gesehen.

Die älteren Beobachtungen Cailletet's²⁾ haben ebenfalls gezeigt, dass ein Gemisch von einem Volumen Kohlensäure mit einem gleichen Volumen Luft bei 0° unter dem colossalen Druck von 400 Atmosphären immer noch nicht flüssig wurde. Ein anderes Gemisch, welches 5 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft enthielt, konnte nach Cailletet erst bei Temperaturen unter 21° C. flüssig gemacht werden.

Untersuchen wir einmal folgende Frage: Wie hoch ist die kritische Temperatur T_m eines Gemisches von α Gewichtstheilen einer Flüssigkeit mit der kritischen Temperatur T_1 mit β Gewichtstheilen einer zweiten Flüssigkeit, deren kritische Temperatur gleich T_2 ist? Im allgemeinen liegt T_m zwischen T_1 und T_2 , sodass unter der Annahme, dass T_2 grösser ist als T_1 , die Beziehung gilt:

$$T_1 < T_m < T_2.$$

Für $\alpha = 0$ würde offenbar:

$$T_m = T_2.$$

Für $\beta = 0$:

$$T_m = T_1.$$

Man betrachtet ein solches Gemisch oft als ein Individuum und spricht von einer bestimmten kritischen Temperatur des Gemenges; diese Ansicht vertritt z. B. van der Waals. Doch kann man die Sache etwas anders darstellen. Bei der Temperatur T_m befindet sich der erste Körper in

1) Andrews, Proc. Roy. Soc. 23. p. 581. 1875; Phil. Mag. (5) 1. p. 78. 1876. Phil. Trans. 178. A. p. 45. 1887.

2) Cailletet, Journ. de phys. 9. p. 192. 1880; Compt. rend. 90. p. 210. 1880; Beibl. 4. p. 322. 1880.

einer Temperatur, welche höher als seine eigene kritische ist, deshalb muss er sich nothwendigerweise in gasförmigem Zustand befinden. Wäre der erste Körper nicht vorhanden, so wäre die kritische Temperatur des zweiten $= T_2$; da aber bei Anwesenheit desselben (und zwar müssen wir ihn nach dem Gesagten als ein Gas betrachten) die kritische Temperatur $= T_m$ wird, so können wir diesen Vorgang so auffassen, als ob das Gas die kritische Temperatur der Flüssigkeit um $T_2 - T_m$ Grad erniedrigt habe. Somit haben wir auch hier wieder den früheren Fall einer Erniedrigung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit durch ein indifferentes Gas.

Nach dieser Auffassung ist also die Frage nach der kritischen Temperatur von Flüssigkeitsgemischen von der früher betrachteten im wesentlichen gar nicht verschieden; wenn T_1 bedeutend kleiner als T_2 ist, wie z. B. für Stickstoff und Aether, so wird die Richtigkeit der eben angedeuteten Auffassung ohne weiteres einleuchten.

Versuche über die kritische Temperatur von Flüssigkeitsgemischen sind von Pawlewski¹⁾ ausgeführt worden, und führten denselben zu dem einfachen Gesetz, dass die kritische Temperatur T_m des Gemisches sich nach der folgenden Formel berechnen lässt:

$$T_m = \frac{\alpha T_1 + \beta T_2}{\alpha + \beta}.$$

Auch die Untersuchungen von O. Strauss²⁾ über Gemische von Alkohol und Aether, sowie auch Mischungen von Alkohol und Wasser zeigten, dass jenes empirische Gesetz wenigstens für die erwähnten Flüssigkeiten als richtig betrachtet werden darf.

Ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Aethyläther und Benzol ist von Ramsay³⁾ untersucht worden. Die kritischen Temperaturen der Bestandtheile sind $195,5^\circ$, resp. $291,7^\circ$ C., diejenige des Gemisches $240,7^\circ$ C. Das Gesetz

1) Pawlewski, Chem. Ber. 15. p. 460. 1882.

2) O. Strauss, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 12. p. 207. 1880; Beibl. 6. p. 282. 1882; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 14. p. 510. 1882. Beibl. 7. p. 676. 1883.

3) Ramsay, Proc. Roy. Soc. 31. p. 194. 1880.

von Pawlewski würde $243,6^{\circ}$ fordern; also herrscht ziemliche Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der berechneten Zahl.

Die kritischen Temperaturen von Gasmischungen sind von Ansdell¹⁾ untersucht worden, und zwar an verschiedenen Gemischen von Chlorwasserstoff und Kohlensäure. Hier ist der Chlorwasserstoff als schwer flüchtige Flüssigkeit zu betrachten, und die Kohlensäure als dasjenige Gas, welches eine Aenderung in der kritischen Temperatur des ersten Körpers hervorrufen muss.

Es ergab sich dabei, dass die beobachteten Werthe der kritischen Temperatur stets kleiner ausfielen, als die nach der Formel von Pawlewski berechneten, deswegen betrachtet Ansdell die Formel von Pawlewski als ungeeignet zur Darstellung der kritischen Temperatur von Mischungen verflüssigter Gase.

Die Aenderung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit bei Anwesenheit eines Gases ist auch von Hannay²⁾ beobachtet worden³⁾, und van der Waals⁴⁾ hat sich nochmals mit der Frage nach der kritischen Temperatur von Gasgemengen beschäftigt.

Die kritische Temperatur eines Gemenges von 7 Vol. Kohlensäure mit 3 Vol. Chlorwasserstoff wurde von demselben zu $31,6^{\circ}$ ermittelt, also fast gleich der kritischen Temperatur der reinen Kohlensäure. Diejenige des Chlorwasserstoffs, welche nach Ansdell⁵⁾ gleich $51,3^{\circ}$ C. sein soll, ist hiermit durch die Kohlensäure um mehr als 19° erniedrigt, nach Pawlewski müsste die Differenz nur $15,1^{\circ}$ betragen.

Van der Waals meint sogar, es könne Fälle geben, wo die kritische Temperatur eines Gemenges ausserhalb derjenigen der Bestandtheile liege. Diese Behauptung scheint mit den Resultaten der experimentellen Untersuchungen von

1) Ansdell, Proc. Roy. Soc. 34. p. 113. 1882.

2) Hannay, Proc. Roy. Soc. 31. p. 520. 1881.

3) Vgl. auch Kundt, Wied. Ann. 12. p. 538. 1881.

4) Van der Waals, Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881. p. 142.

5) Ansdell, Proc. Roy. Soc. 34. p. 118. 1882.

Cailletet und Hautefeuille ¹⁾ übereinzustimmen. Bis jetzt ist jedoch diese Frage noch sehr wenig untersucht worden.

Wir haben gesehen, dass Andrews für ein Gemisch von 3,43 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Stickstoff die kritische Temperatur zu 14° ermittelt hat. Die kritische Temperatur des Stickstoffs ist nach Sarrau ²⁾ gleich $-123,8^{\circ}$ C.; mit dieser Zahl berechnet sich nach Pawlewski die kritische Temperatur des erwähnten Gemenges zu $6,6^{\circ}$.

Für Luft selber endlich, die ja auch nur ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff ist, berechnet sich nach Pawlewski die kritische Temperatur zu $-119,6^{\circ}$, wenn man mit Sarrau ³⁾ die kritische Temperatur des Stickstoffs gleich $-123,8$, die des Sauerstoffs gleich $-105,4^{\circ}$ annimmt. Die directe Beobachtung von v. Wroblewski ⁴⁾ ergab hingegen -140° . Somit hätten wir hier ein Beispiel dafür, dass die kritische Temperatur eines Gemisches ausserhalb derjenigen seiner Bestandtheile liegt, doch können wir uns auf obige Werthe der kritischen Temperatur für Sauerstoff und Stickstoff nicht besonders verlassen, da sie von Sarrau nicht direct beobachtet, sondern aus den Zustandsgleichungen der beiden Gase abgeleitet worden sind.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchungen zusammen, so erkennen wir: 1) dass die kritische Temperatur einer Flüssigkeit im allgemeinen durch die Anwesenheit eines indifferenten Gases geändert wird, und zwar kann diese Aenderung, welche durchgängig in einer Erniedrigung der kritischen Temperatur zu bestehen scheint, unter Umständen (bei hohen Compressionen) ganz beträchtlich sein. 2) Diese Erniedrigung lässt sich für gewöhnliche Gasgemische durch die Formel von Pawlewski nicht mit ausreichender Genauigkeit darstellen; für Mischungen eigentlicher Flüssigkeiten scheint jedoch diese Formel nach den bisherigen Untersuchungen anwendbar zu sein. Was diese letzte Frage betrifft, so bedarf sie noch weiterer Aufklärungen und Untersuchungen. Solche Versuche sind von mir angestellt worden, und

1) Cailletet u. Hautefeuille, Compt. rend. 92. p. 901. 1881.

2) Sarrau, Compt. rend. 94. p. 720. 1882.

3) Sarrau, ibid. p. 642 u. 720.

4) v. Wroblewski, Wied. Ann. 26. p. 134. 1885.

zwar an verschiedenen Gemischen von Aceton mit Aethyläther, sowie auch von Schwefelkohlenstoff und Aethyläther.

II. Theil.

Experimentelle Untersuchungen.

Die experimentellen Untersuchungen zerfallen in zwei Gruppen: 1) Untersuchungen über die Spannkraft des gesättigten Dampfes von Wasser, Aethyläther und Chloräthyl in mit Luft erfüllten Räumen; 2) Untersuchungen über die kritische Temperatur von Gemischen von Aceton und Schwefelkohlenstoff mit Aethyläther.

Bei den Versuchen über Dampfspannungen bei höheren Temperaturen kommt es sehr auf die genaue Kenntniss und Constanz derselben an; es wurde daher auf diese Punkte eine besondere Aufmerksamkeit verwendet und es konnte diese Constanz der Temperatur in sehr befriedigender Weise erreicht werden. Während nun die Temperatur constant blieb, wurde die Spannkraft des gesättigten Dampfes so gemessen, dass vom totalen beobachteten Druck der Druck der Luft abgezogen wurde. Diese Messungen wurden längere Zeit hindurch in bestimmten Zeitintervallen wiederholt, um zu erkennen, inwieweit man constante und von der Zeit unabhängige Werthe erhielt. Bekanntlich hatten sich Regnault's Beobachtungsergebnisse mit der Zeit erheblich geändert; und indem ich mir die Aufgabe stellte, alle diese Vorgänge weiter zu verfolgen, um auch in die Einwirkung der Gefässwände einen Einblick zu gewinnen, musste ich die derselben Temperatur entsprechenden Beobachtungen über ein gewisses Zeitintervall ausdehnen.

Die Versuche mit Wasser wurden nach einer Differentialmethode ausgeführt, welche die Differenz der Spannkraft des Wasserdampfes in Luft und im Vacuum zu messen gestattete. Ich habe dabei zwei durchaus verschiedene Versuchsrohre benutzt, um zu untersuchen, inwieweit die Spannkraft des Dampfes von der Form des Gefässes abhängig ist. Solche Beobachtungen geben einen unmittelbaren Aufschluss über die Grösse der möglichen Einwirkung der Gefässwände.

Zur Herstellung von constanten hohen Temperaturen habe ich mich nach vielen Versuchen für folgende zwei Vorrichtungen entschlossen. Bei der ersteren wurde das Gefäß, welches mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und mit einem druckmessenden Apparat in Verbindung gesetzt war, in einen aus Kupferblech gefertigten, in seinem oberen Theil dickwandigen Kessel hineingebracht (Fig. 1 p. 607). Derselbe war denjenigen, welche gewöhnlich zur Verification des Siedepunktes der Thermometer angewandt werden, vollständig analog, nur war er noch mit einem Rückflusskühler versehen. In diesem Kessel wurden drei verschiedene Flüssigkeiten, nämlich Methylalkohol, Aethylalkohol und Wasser, zum Sieden gebracht, und so constante Temperaturen von ungefähr 64, 78 und 100° hergestellt.

Die zweite Vorrichtung zur Erzielung constanter Temperaturen, welche bei der bereits erwähnten Differentialmethode zur Verwendung kam, war die gleiche, welche auch bei der Bestimmung der Dampfdichten nach der Methode von Gay-Lussac-Hoffmann benutzt wird. Ein langes, cylindrisches Glasrohr, welches den Apparat mit der zu untersuchenden Flüssigkeit enthält, wurde unmittelbar über dem erwähnten Dampfkessel aufgestellt. Der Dampf steigt im Kessel auf, durchströmt, den Versuchsapparat umspülend, den ganzen Glascylinder und kehrt von oben durch ein anderes Rohr in den Kessel zurück. Ein Rückflusskühler hindert auch hier ein Entweichen der siedenden Flüssigkeit und bewirkt zugleich, dass im Inneren des Kessels derselbe atmosphärische Druck herrscht, wie ausserhalb desselben.

Zu den Untersuchungen über den kritischen Zustand kam eine besondere Art von Luftbad zur Verwendung (Fig. 4 p. 620), welches aus vier ineinander passenden Kasten aus Eisenblech bestand. In den innersten Kasten wurde ausser einem Thermometer ein Glasröhrchen *KK* gebracht, welches ungefähr zu einem Drittel mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war. Zwei schraubenförmige Rührer *MM*, die sich während der Beobachtungen in lebhafter Bewegung befanden, dienten dazu, die verschieden erwärmten Luftschichten im innersten Kasten ordentlich zu mischen. Nachdem die zu untersuchende Flüssigkeit über ihren kritischen Punkt erwärmt

war, wurde unter sehr langsamem Abkühlen die Nebelbildung im Rohr, resp. das Wiedererscheinen des Meniscus und die entsprechende Angabe des Thermometers beobachtet. Mit Hülfe dieses Luftbades konnte man trotz sehr hoher Temperaturen (für reinen Schwefelkohlenstoff 279°C .) die Aenderung der Temperatur durch Zu- und Aufdrehen der Gas- hähne ganz gut reguliren.

Bei den Untersuchungen über Dampfspannungen habe ich hauptsächlich zwei Normalthermometer benutzt, auf deren Angaben ich mich besonders verlassen konnte. Eines derselben war ein „Etalon normal“ Nr. 4114 (1870, 2) von Baudin in Paris, ein vortreffliches, in Fünftelgrade getheiltes Thermometer, dessen Correction von 0 bis 100° fast die ganze Scala hindurch fast constant blieb. Das andere Normalthermometer war von Greiner in Stützerbach (Thüringen) aus Normalglas angefertigt und in Zehntelgrade getheilt. Beide wurden sorgfältigst calibriert, die festen Punkte der Scala ermittelt und alsdann während der Dauer der Untersuchungen die Nullpunkte mehrmals wieder bestimmt. Die Ablesung der Thermometer geschah gewöhnlich mittelst eines Fernrohres.

Für die Bestimmung sehr hoher Temperaturen, wie sie bei den Versuchen über den kritischen Zustand von Flüssigkeitsgemischen vorkamen, habe ich zwei von Geissler in Bonn verfertigte Thermometer benutzt (Nr. 394 und 395. Marke der Reichsanstalt). Beide wurden vor Beginn und nach Abschluss der Beobachtungen der Reichsanstalt zugeschickt, um genau untersucht zu werden, und die von jener Anstalt mitgetheilten Correctionstabellen immer zur Reduction meiner Thermometerablesungen¹⁾ in Celsiusgraden benutzt.

Die Bestimmung aller Niveaudifferenzen geschah mittelst eines Kathetometers von Perreaux. Zur Beobachtung des atmosphärischen Druckes habe ich ein gutes Heberbarometer benutzt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Luftmenge im oberen Theil des Barometerrohres ganz verschwindend klein war, und jedenfalls einen Fehler über $0,1\text{ mm}$ nicht veranlassen konnte.

1) Herausragende Fäden mitberücksichtigt.

Die benutzten Flüssigkeiten, nämlich Chloräthyl, Aethyläther, Aceton und Schwefelkohlenstoff wurden von Kahlbaum in Berlin bezogen.

Versuche mit Wasserdampf.

Die angewandte Differentialmethode bestand im wesentlichen in Folgendem: Ein langes, U-förmig gebogenes Glasrohr *A* (Fig. 1), auf welchem eine Millimetertheilung angebracht war, wurde ungefähr zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. Ueber dem Quecksilber befand sich in jedem Schenkel des Rohres eine kleine Wassersäule *C*; der Raum über dem Quecksilber im rechten Schenkel enthielt ausserdem eine gewisse genau bestimmte Quantität Luft; im linken Schenkel hingegen war der Raum durch mehrfaches sorgfältiges Auskochen des Wassers luftfreigemacht. Wenn die Spannkraft e' des Wasserdampfes in Luft gleich derjenigen im Vacuum war (die wir mit e bezeichnen), so musste die reducirte Quecksilbersäule im Apparat direct den Druck der

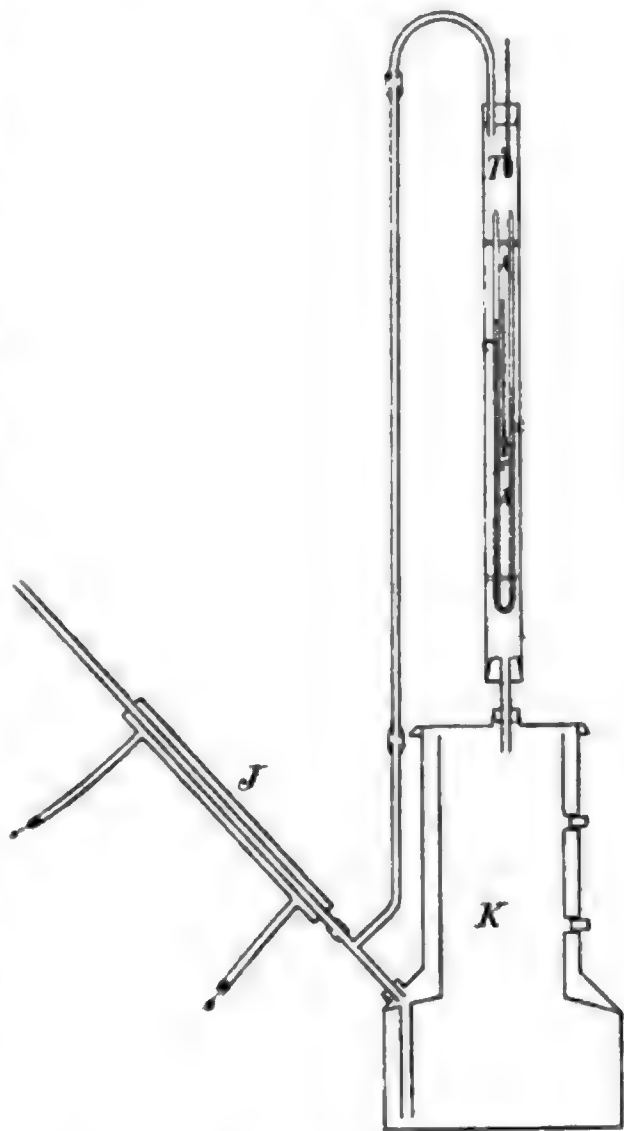


Fig. 1.

Luft allein angeben. Dieser Druck ergab sich aber aus dem bekannten Volumen der Luft und ihrer Temperatur; eine Vergleichung beider Zahlen ergab unmittelbar die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetze. Es musste nur dafür gesorgt werden, dass die Temperatur überall constant blieb.

Bezeichnen wir durch m den Druck, welcher der gemessenen Quecksilbersäule entspricht und durch p den Druck der Luft im rechten Schenkel des Apparates, so ist:

$$p + e' = e + m.$$

Hieraus folgt:

$$\Delta = e - e' = p - m.$$

Die Versuchsanordnung ergibt sich unmittelbar aus der Figur. *K* ist der mit Rückflusskühler *J* versehene Kessel.

Nach dieser Methode wurden drei verschiedene Beobachtungsreihen ausgeführt. Eine jede derselben umfasst Bestimmungen der Spannkraft des Wasserdampfes in Luft bei verschiedenen Temperaturen und für gleiche Temperatur zu verschiedenen Zeiten.

Bei der ersten Beobachtungsreihe hatte jeder Schenkel des U-förmigen, möglichst cylindrischen Versuchsrohres eine Länge von ungefähr einem Meter. Der innere Durchmesser beider Schenkel betrug ungefähr 2 mm. Die verschiedenen Einzelheiten dieses wie auch anderer Versuche werde ich hier nicht näher angeben; ich verweise auf die Originalabhandlung („Ueber das Dalton'sche Gesetz“. Inauguraldissertation. Strassburg 1890).

In den folgenden Tabellen bedeutet:

- z* die Zeit,
- t* die Temperatur,
- p* den Druck der trockenen Luft,
- h* die Höhe der Wassersäule im rechten Schenkel des Apparates¹⁾,
- Δ die Grösse der Abweichung vom Dalton'schen Gesetze.

Erste Beobachtungsreihe.

Tabelle I. (29. November 1888.)

Siedende Flüssigkeit: Aethylalkohol. — Anfang des Siedens 9^h.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>h</i>	Δ
9 ^h 40 ^m	77,68 ^o	202,5 mm	22,9 mm	4,0 mm
10 0	77,68	202,5 "	22,9 "	3,9 "
10 30	77,68	202,5 "	22,9 "	4,0 "
11 0	77,68	202,5 "	23,0 "	4,2 "
2 15	77,61	203,0 "	23,1 "	7,1 "
3 0	77,60	203,2 "	22,9 "	8,7 "
3 30	77,58	203,4 "	22,9 "	10,2 "
				wächst immer

1) Ich gebe diese Grösse an, da sie einen Aufschluss gibt über den Grad der Benetzung der Wände.

Tabelle II. (30. November.)

Siedende Flüssigkeit: Aethylalkohol. — Anfang des Siedens 8^h 25^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>h</i>	<i>A</i>
8 ^h 55 ^m	77,76°	204,1 mm	23,0 mm	14,2 mm

Tabelle III. (30. November.)

Siedende Flüssigkeit: Wasser.

3 ^h 0 ^m	99,85	215,8	22,3	18,8
3 10	99,84	216,0	22,5	19,7

Tabelle IV. (1. December.)

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens: 9^h 25^m.

9 ^h 35 ^m	99,12	215,0	21,3	22,0
38	98,93	215,0	21,6	21,9
43	99,09	215,3	22,0	22,2
52	99,10	215,7	22,2	25,2
2 ^h 54 ^m	99,35	217,9	21,6	34,4

Tabelle V. (1. December.)

Siedende Flüssigkeit: Aethylalkohol.

3 ^h 47 ^m	78,09	204,6	21,9	18,1
54	78,09	204,6	22,2	17,5
4 3	78,11	204,6	22,3	17,5
20	78,13	204,6	22,3	17,5
Nachher blieb / constant				

Tabelle VI. (Beob. bei niedriger Temp.)

22. November.

—	11,66	167,9	21,9	1,5
—	11,68	167,9	21,9	1,5

30. November.

8 ^h 15 ^m	16,9	170,7	22,4	1,1
--------------------------------	------	-------	------	-----

1. December.

8 ^h 40 ^m	15,55	169,7	21,8	0,2
--------------------------------	-------	-------	------	-----

Diese erste Versuchsreihe wurde, wie gesagt, mit einem langen, engen Rohr angestellt, in dem also die Diffusion des Wasserdampfs durch die Luft sehr langsam vor sich gehen musste. In dieser Hinsicht waren die Versuche nur eine Ausdehnung der Regnault'schen auf viel höhere Temperaturen. Wenn also Regnault's Erklärung für die beobachteten Abweichungen wirklich richtig war, so mussten

analoge Erscheinungen, wie die von ihm wahrgenommenen, auch hier zum Vorschein kommen.

Betrachten wir die Zahlen der vorliegenden Tabellen, so sehen wir, dass überall die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft kleiner ausfällt, als im Vacuum, obgleich der Druck der trockenen Luft ziemlich gering ist (= ca. 200 mm). Bei niedrigen Temperaturen (Tab. VI) sind die Abweichungen wieder sehr gering; im allgemeinen wachsen die Abweichungen Δ mit der Zeit, ganz analog den Beobachtungen Regnault's.

Bei allen diesen Versuchen wurde, da der aus dem Kessel aufsteigende Dampf die Wassersäule im rechten Schenkel zuerst traf, diese zuerst erwärmt; infolge dessen stieg das Quecksilber im linken Schenkel empor, und zwar ziemlich rasch. Erst wenn der Dampf bis zum oberen Theile des Cylinders gelangt war, wurde auch diese zweite Wassersäule erwärmt, dann fiel das Quecksilber wieder und nahm seine definitive Einstellung. Durch diese Rückbewegung des Quecksilbers wurde der Dampf im rechten Schenkel comprimirt, was offenbar für die Sättigung des Dampfraumes sehr günstig war.

Die fortwährende Zunahme von Δ erkläre ich mir einfach so, wie Regnault: Die Glaswände absorbiren Wasserdampf in den oberen Theilen des Rohres, und da neue Dampftheilchen die entzogenen wegen der langsamen Diffusion nicht rasch genug ersetzen können, so bleibt ein Theil des Dampfraumes ungesättigt, und folglich muss der Druck sinken. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung liefern die Beobachtungen vom 1. Dec. (Tab. IV).

Wenn die Quecksilbersäule beim Beginn des Erwärmens links in die Höhe getrieben wurde, so kam das Wasser rechts in Berührung mit den unteren Theilen des rechten Schenkels des Versuchsrohres, wobei dann beim Fallen des Quecksilbers einige Wassertheilchen wohl an dem Glas hängen bleiben konnten. Bei den Beobachtungen am 1. Dec. (Tab. IV) verdampfte ein solches Wassertheilchen bei Beginn des Erwärmens, ein Stück der Quecksilbersäule wurde losgerissen, und mit dem darüber befindlichen Wasser im rechten Schenkel emporgetrieben. Dieses Säulchen vereinigte sich nachher

wieder mit der übrigen Quecksilbermasse, doch blieben die Wände des Rohres mit Wasser benetzt¹⁾; trotzdem aber war die Spannkraft des Wasserdampfes bedeutend kleiner als im Vacuum. Während der ersten acht Minuten blieb die Spannkraft constant, obgleich das Wasser die ganze Zeit an den Wänden herabfloss, was man daraus erkennt, dass h sich fortwährend vergrösserte. Nun bemerkte ich ganz deutlich, dass, sobald die Wassersäule h eine gewisse Höhe erreicht hatte, also eine bestimmte Menge Wasser nach unten geflossen war, der Druck plötzlich zu sinken anfang. Nach neun weiteren Minuten war er schon um 3 mm kleiner.

Dieses Resultat beweist also erstens, dass, auch wenn die Gefässwände mit Wasser benetzt sind, die Spannkraft des Dampfes in Gefässen der beschriebenen Form bei höheren Temperaturen kleiner ist, als im Vacuum; zweitens dass die Adhäsion des Dampfes an den Gefässwänden in der That eine nicht unbedeutende Rolle spielt.

Zweite Beobachtungsreihe.

Diese Beobachtungsreihe wurde nach derselben Methode ausgeführt, wie die vorhergehende, nur war die Form des benutzten Apparates eine wesentlich andere, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist. Der linke Schenkel a hatte eine Länge von ungefähr einem Meter, der innere Durchmesser betrug ungefähr 4,6 mm. Der rechte Schenkel b hatte denselben Durchmesser, und eine Länge von 40 cm; der weitere Theil A eine Höhe von ungefähr 5 cm, sein innerer Durchmesser war = 3,11 cm, also fast siebenmal grösser als der des engeren Rohres. Gefässe von der beschriebenen Form sind für die Untersuchungen der Spannkraft von Flüssigkeiten in Gasen besonders geeignet. Da das Rohr A , in welchem sich der Wasserdampf und die Luft befanden, eine sehr geringe Höhe hatte, konnte sich die Diffusion sehr rasch vollziehen, also musste die störende Wirkung der Gefässwände auf



1) Bei den Beobachtungen von Guglielmo und Musina wurde diese Benetzung der Wände durch besondere Hilfsmittel erreicht; in diesem Fall geschah dies gewissermaassen von selbst.

die Spannkraft des Wasserdampfes ganz minimal sein. Da die früheren Versuche gezeigt haben, dass die Gefäßwände in der That störend einwirken können, sind bei allen folgenden Versuchen, nicht nur bei denen mit Wasser, sondern auch bei den mit Aethyläther und Chloräthyl angestellten, immer Apparate von der eben beschriebenen Form benutzt worden.

Die Aenderungen des Luftvolumens konnten durch Beobachtung der Verschiebung der Quecksilberkuppe im linken engen Rohr genau ermittelt werden. Verschiedene Correctionen für Temperatur, Capillarität, Wassersäule wurden selbstverständlich immer in Betracht gezogen.

Tabelle I.

(31. Januar 1889.)

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-
alkohol. — Vollkommenes Sieden
um 2^h 50^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>
2 ^h 54 ^m	77,91 ⁰	351,2 mm	0,4 mm
3 0	77,91	351,2 "	0,4 "
10	77,92	351,2 "	0,5 "
20	77,95	351,2 "	0,4 "
33	77,95	351,2 "	0,6 "
40	77,96	351,2 "	0,6 "
50	77,96	351,2 "	0,6 "
4 0	77,97	351,2 "	0,6 "

Tabelle II.

(1. Februar.)

Siedende Flüssigkeit: Aethyl-
alkohol. — Vollkommenes Sieden
um 3^h 20^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>
3 ^h 25 ^m	77,82 ⁰	350,6 mm	3,1 mm
32	77,81	350,6 "	3,1 "
39	77,83	350,6 "	3,2 "
46	77,83	350,6 "	3,3 "
53	77,84	350,7 "	3,6 "
4 0	77,83	350,7 "	3,8 "

Tabelle III. (2. Februar.)

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Vollkommenes Sieden um 9^h 30^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>
9 ^h 58 ^m	98,64 ⁰	365,5 mm	3,3 mm
10 5	98,64	365,5 "	2,7 "
13	98,65	365,5 "	3,1 "
20	98,65	365,5 "	3,4 "
28	98,66	365,5 "	2,6 "
39	98,67	365,5 "	3,8 "
45	98,67	365,5 "	3,7 "

Tabelle IV. (2. Februar.)

2 ^h 47 ^m	64,31	338,0	2,9
56	—	—	2,8

Hier konnten leider die Beobachtungen nicht fortgesetzt werden, da das Versuchsrohr plötzlich sprang. Was bei der Betrachtung dieser Tabellen zuerst in die Augen fällt, ist, dass alle Abweichungen Δ sogar bis zu 100^0 hinauf sehr klein sind. Man konnte nach dem, was über den Einfluss der Form des Gefässes gesagt worden ist, zwar a priori wohl erwarten, dass dieselben viel kleiner ausfallen würden, als bei den früheren Versuchen; doch sind auch die absoluten Werthe dieser Abweichungen sehr klein.

Betrachtet man die Zahlen der vorliegenden Tabellen näher, so sieht man, dass die Grössen Δ sehr constant bleiben und überhaupt von der Zeit wenig abhängig zu sein scheinen, was bei meinen früheren Beobachtungen, sowie auch bei denen Regnault's keineswegs der Fall war.

Bei diesen Beobachtungen konnte vielleicht am Anfang eine Uebersättigung des Dampfraumes im rechten Schenkel und ein Verflüssigungsverzug stattfinden; denn wie bei der ersten Beobachtungsreihe wurde das Wasser im rechten Schenkel vom aufsteigenden Dampfe zuerst erwärmt, und stieg also links das Quecksilber. Beim Fallen des letzteren verkleinerte sich das Dampfvolumen rechts fortwährend; die Bedingungen für die Sättigung und sogar Uebersättigung des Dampfraumes waren also sehr günstig.

Dritte Beobachtungsreihe.

Tabelle I.

(8. Februar 1889).

Siedende Flüssigkeit: Wasser.

z	t	p	Δ
9 ^h 15 ^m	99,24°	371,5 mm	—1,9 mm
22	99,24	—	—1,7 „
30	99,24	—	—1,5 „
50	99,24	—	—1,4 „
57	99,24	—	—1,3 „
10 9	99,25	—	—1,3 „

Tabelle II.

(9. Februar 1889).

Siedende Flüssigkeit: Methylalkohol.
— Vollkommenes Sieden um 10^h 58^m.

z	t	p	Δ
11 ^h 20 ^m	64,26°	340,5 mm	—0,4 mm
27	64,26	—	—0,5 „
36	64,26	—	—0,3 „
44	64,26	—	—0,5 „
52	64,26	—	—0,8 „
59	64,36	—	+0,2 „

Tabelle III. (9. Februar.)

Siedende Flüssigkeit: Aethylalkohol.
— Vollkommenes Sieden um 3^h 2^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>
3 ^h 15 ^m	77,18 ⁰	351,4 mm	−7,9 mm
24	77,18	352,1 „	−4,3 „
31	77,17	352,3 „	−3,0 „
38	77,18	352,5 „	−2,0 „
47	77,18	352,6 „	−1,4 „
57	77,19	352,6 „	−1,1 „
4 7	77,20	352,7 „	−0,7 „
17	77,20	352,7 „	−0,5 „
27	77,20	352,7 „	−0,5 „
37	77,20	352,7 „	−0,5 „
47	77,20	352,8 „	−0,3 „

Tabelle IV. (11. Februar.)

Siedende Flüssigkeit: Aethylalkohol.
— Vollkommenes Sieden um 8^h 57^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>
9 ^h 0 ^m	77,06 ⁰	352,5 mm	−2,5 mm
7	77,09	352,5 „	−1,5 „
18	77,09	352,6 „	−1,4 „
25	77,09	352,6 „	−1,2 „
35	77,09	352,6 „	−1,0 „
45	77,10	352,6 „	−1,0 „
55	77,10	352,6 „	−0,7 „
10 5	77,11	352,6 „	−0,7 „
11 7	77,14	352,7 „	−0,5 „

Tabelle V. (11. Februar.)

Siedende Flüssigkeit: Methylalkohol.
— Vollkommenes Sieden um 2^h 38^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>
2 ^h 44 ^m	64,36 ⁰	340,6 mm	+0,7 mm
51	64,51	340,6 „	0,6 „
58	64,50	340,5 „	0,2 „
3 5	64,52	340,5 „	0,3 „
12	64,49	340,5 „	0 „
19	64,59	340,5 „	−0,3 „
26	64,66	340,6 „	+0,1 „
33	64,66	340,6 „	−0,5 „

Tabelle VI. (12. Februar.)

Siedende Flüssigkeit: Methylalkohol.
— Vollkommenes Sieden um 9^h 58^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>
10 ^h 10 ^m	64,66 ⁰	340,5 mm	+0,6 mm
18	64,70	340,4 „	0,5 „
26	64,76	340,4 „	0,1 „
34	64,86	340,4 „	1,0 „
42	64,84	340,3 „	0,6 „
50	64,86	340,4 „	0,7 „
58	64,92	340,4 „	1,0 „

Tabelle VII. (12. Februar.)

Siedende Flüssigkeit: Wasser. Vollkommenes Sieden um 2^h 58^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>Δ</i>
3 ^h 40 ^m	99,04 ⁰	371,0 mm	−3,3 mm
48	99,04	371,1 „	−2,7 „
56	99,04	371,1 „	−2,5 „
4 4	99,04	371,1 „	−2,7 „
12	99,04	371,2 „	−2,5 „
20	99,09	371,3 „	−2,3 „
28	99,14	371,4 „	−2,1 „
37	99,14	371,3 „	−2,2 „

Betrachtet man die Zahlen dieser Tabellen, so erkennt man, dass der Unterschied zwischen der Spannkraft des Wasserdampfes in Luft (bei ungefähr 360 mm Druck derselben) und derjenigen im Vacuum sehr gering ist. Dass

kleine negative Werthe von Δ vorkommen, kann uns nicht wundern; sie können durch Beobachtungsfehler, die bei so hohen Temperaturen schwer vollständig zu eliminiren sind oder durch einen etwaigen Verflüssigungsverzug bedingt sein. Ein solcher fand höchst wahrscheinlich bei den Beobachtungen am 9. Februar (Tab. III) statt, da die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft anfangs um 7,9 mm grösser war, als im Vacuum. Wüllner und andere haben sogar, wie wir sahen, eine Erhöhung der Spannkraft eines reinen gesättigten Dampfes bei seiner Compression wahrgenommen. Es ist deshalb sehr wohl möglich, dass auch hier, wo es sich um ein Gemisch handelt, bei welchen bekanntlich diese anomalen Erscheinungen mit viel grösserer Leichtigkeit auftreten, ein Verflüssigungsverzug stattgefunden habe, umso mehr, als auch dieses Gemisch anfangs comprimirt wurde. Die Spannkraft des Dampfes in Luft blieb jedoch nicht constant, sondern nahm stetig ab; nach Verlauf einer Stunde war sie derjenigen im Vacuum fast gleich und erlitt alsdann keine merklichen Aenderungen mehr. Auch Tab. IV zeigt eine Abnahme der Spannkraft, und zwar wieder bis zu fast demselben Werth $\Delta = -0,5$ mm, wie im vorigen Falle.

Es ist zu bemerken, dass alle Beobachtungen bei siedendem Methylalkohol wegen der Schwierigkeit, eine constante Temperatur im ganzen Dampfrohre zu erhalten, etwas unsicher sind.

Die Werthe von Δ , welche verschiedenen Tabellen angehören und derselben Temperatur entsprechen, stimmen im allgemeinen gut überein.¹⁾ Die Abweichungen dürften theilweise dadurch zu erklären sein, dass im allgemeinen die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit in einem Gas wegen der Leichtigkeit, mit welcher bei einem solchen Gemisch ein Verflüssigungsverzug eintreten kann, eine ziemlich unbestimmte Grösse ist.

Die Resultate der Beobachtungen mit Wasserdampf kann man kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Spannkraft des Wasserdampfes in Luft unterscheidet sich von derjenigen im Vacuum auch bei hohen

1) Vgl. z. B. die letzten Zahlen der Tab. III und IV.

Temperaturen bis zu 100° nur sehr wenig. Folglich kann das Dalton'sche Gesetz für Wasserdampf innerhalb dieser Grenzen fast ohne Einschränkung als richtig angenommen werden.

2. Die Absorption des Wasserdampfes durch die Gefäßwände hat in langen und engen Gefäßen, wo der Dampf nur langsam durch die Luft durchdiffundiren kann, eine ganz beträchtliche Verminderung von dessen Spannkraft zur Folge. Die Regnault'sche Erklärung für das von ihm beobachtete, vom Dalton'schen Gesetz abweichende Verhalten von Dämpfen ist theilweise richtig.

Versuche mit Aethyläther.

Da es bei den Versuchen mit Aethyläther, dessen Spannkraft sehr gross ist, auf die Constanz und genaue Kenntniss der Temperatur wesentlich ankommt, konnte ich die frühere Differentialmethodenichtmehr gut anwenden.

Die neue Versuchsanordnung ergibt sich aus Fig. 3. Im rechten Schenkel *A* des Versuchsrohres befand sich über dem Quecksilber Aether, resp. Aetherdampf und eine bekannte Quantität Luft; der linke Schenkel *B* dagegen enthielt, da er als Luftmanometer dienen sollte, oben nur trockene Luft. Der erstere Schenkel *A* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit befand sich vollständig im Inneren des Kessels *K*. Der lange Schenkel *B* ragte aus dem Kessel heraus und war in seinem oberen Theile von einem cylindrischen Glasmantel *CC* umschlossen. Das Rohr *D*

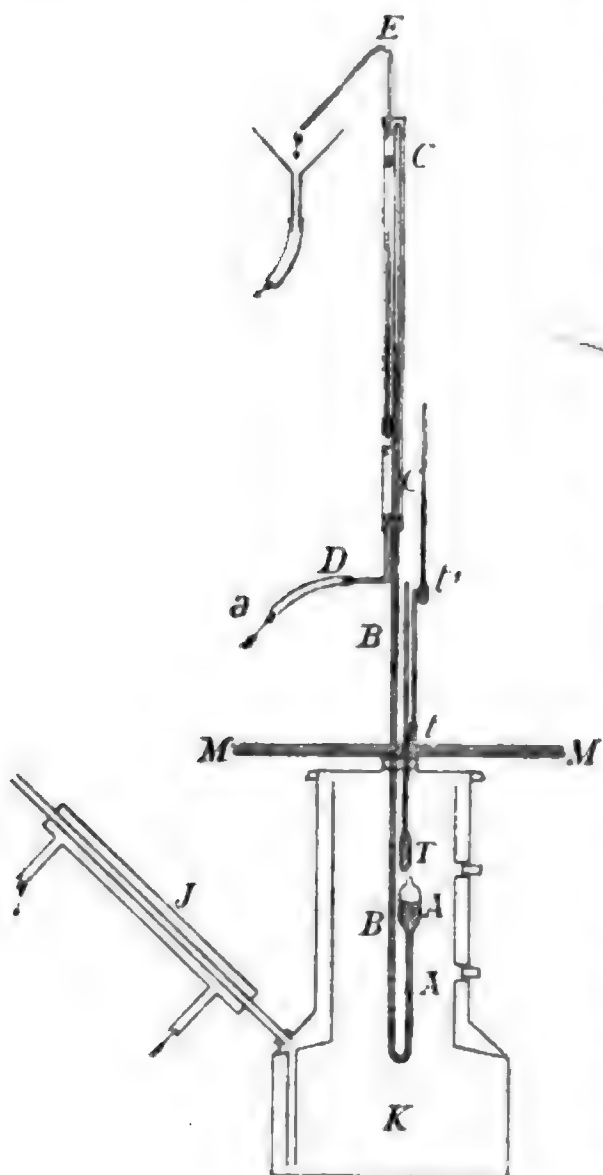


Fig. 3.

führte in diesen einen Wasserstrom ein, welcher durch ein anderes Rohr *E* wieder ausfloss. Dadurch konnte in der ganzen Luftsäule des Manometers eine constante Temperatur hergestellt werden. *MM* ist ein Doppelschirm.

Da bei diesen Versuchen das Luft-, resp. Dampfvolumen beim Erwärmen sich allmählich vergrösserte und nachher keine plötzliche Verminderung desselben eintreten konnte, wie bei früheren Experimenten, so war eine Uebersättigung des Dampfraumes, resp. ein Verflüssigungsverzug nicht zu erwarten.

In nachstehenden Tabellen bedeuten:

z die Zeit,

t die Temperatur des Aetherdampfes,

p den Druck der über dem Aether befindlichen Luft,

e' die Spannkraft des Aetherdampfes in Luft,

e diejenige im Vacuum,

Δ die Differenz beider, also $= e - e'$.

Tabelle I. (28. Februar 1889.)

Siedende Flüssigkeit: Methylalkohol. — Anfang des Siedens: 10^h 5^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>e'</i>	<i>e</i>	<i>Δ</i>
10 ^h 9 ^m	63,34°	627 mm	1908 mm	1905 mm	−3 mm
15	63,53	628 "	1913 "	1915 "	+2 "
32	63,63	628 "	1917 "	1921 "	4 "
44	63,63	628 "	1919 "	1921 "	2 "
56	63,64	628 "	1919 "	1921 "	2 "
11 3	63,64	628 "	1920 "	1921 "	1 "

Tabelle II. (28. Februar.)

Siedende Flüssigkeit: Methylalkohol. — Anfang des Siedens: 2^h 34^m.

2 ^h 45 ^m	63,50°	628 mm	1911 mm	1914 mm	3 mm
57	63,66	—	1918 "	1923 "	5 "
3 12	63,66	—	1921 "	1923 "	2 "
35	63,66	—	1921 "	1923 "	2 "
51	63,68	—	1921 "	1924 "	3 "
4 0	63,69	—	1921 "	1924 "	3 "

Tabelle III. (2. März.)

Siedende Flüssigkeit: Aethylalkohol.

10 ^h 50 ^m	77,86°	647 mm	2839 mm	2857 mm	18 mm
56	77,85	—	2841 "	2856 "	15 "
11 0	77,85	—	2839 "	2856 "	17 "
17	77,87	—	2841 "	2857 "	16 "
31	77,89	—	2842 "	2859 "	17 "
48	77,90	—	2842 "	2860 "	18 "

Tabelle IV. (4. März.)

Siedende Flüssigkeit: Aethylalkohol. — Anfang des Siedens 8^h 49^m.

<i>z</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>e</i>	<i>e</i>	<i>Δ</i>
8 ^h 53 ^m	77,96°	647 mm	2845 mm	2864 mm	19 mm
9 0	78,01	—	2853 „	2868 „	15 „
12	78,02	—	2854 „	2869 „	15 „
31	78,03	—	2855 „	2870 „	15 „
46	78,04	—	2856 „	2870 „	14 „
10 1	78,04	—	2855 „	2870 „	15 „

Tabelle V. (4. März.)

Siedende Flüssigkeit: Aethylalkohol. — Anfang des Siedens: 2^h 30^m.

2 ^h 39 ^m	78,01°	647 mm	2851 mm	2868 mm	17 mm
46	78,02	—	2852 „	2869 „	17 „
3 1	78,02	—	2853 „	2869 „	16 „
16	78,03	—	2854 „	2870 „	16 „
31	78,02	—	2856 „	2869 „	13 „
46	78,03	—	2856 „	2870 „	14 „

Tabelle VI. (5. März.)

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens lange vor Beginn der Beobachtungen.

10 ^h 48 ^m	99,72°	684 mm	4853 mm	4921 mm	68 mm
57	99,73	—	4855 „	4922 „	67 „
11 1	99,73	—	4857 „	4922 „	65 „
7	99,73	—	4857 „	4922 „	65 „
2 16	99,74	—	4856 „	4923 „	67 „
31	99,74	—	4858 „	4923 „	65 „
46	99,74	—	4856 „	4923 „	67 „
3 1	99,75	—	4854 „	4925 „	71 „
16	99,76	—	4857 „	4926 „	69 „
31	99,77	—	4858 „	4927 „	69 „

Tabelle VII. (6. März.)

Siedende Flüssigkeit: Wasser. — Anfang des Siedens: 10^h 35^m.

10 ^h 40 ^m	99,88°	684 mm	4866 mm	4939 mm	73 mm
50	99,88	—	4866 „	4939 „	73 „
11 0	99,89	—	4867 „	4941 „	74 „
15	99,89	—	4869 „	4941 „	72 „
30	99,90	—	4866 „	4942 „	76 „
45	99,90	—	4867 „	4942 „	75 „

Aus vorstehenden Tabellen erkennt man, dass auch für Aethyläther die Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz verhältnissmässig klein ausfallen, für niedrige Temperaturen jedenfalls bedeutend kleiner, als bei Regnault, denn noch bei 78° beträgt Δ nur 16 mm. Da bei diesen Versuchen der störende Einfluss der Absorption des Dampfes

an den Wänden ganz minimal sein sollte, so muss ich die auffallend grossen Werthe der von Regnault beobachteten Abweichungen bei Aetherdampf dem Einfluss der Gefässwände, resp. der Diffusionsverzögerung zuschreiben. Stellt man die mittleren Werthe, welche sich aus diesen Tabellen ergeben, zusammen, so erhält man folgende Zahlen:

t	p	e	Δ	$100 \frac{\Delta}{e}$
63,63	628	1920	2,6	0,1%
77,97	647	2865	15,9	0,6 „
99,80	684	4930	69,7	1,4 „

Die obigen Tabellen zeigen ferner, dass die Spannkraft e' des Aetherdampfes in Luft fast unmittelbar nach dem Anfang des Siedens erreicht wurde, und dann fast völlig unverändert blieb, wie dies besonders aus Tab. VI hervorgeht, wo die Beobachtungen sich über einen Zeitraum von fast fünf Stunden erstreckten.

Auch die verschiedenen Tabellen angehörenden Werthe von Δ , welche sich auf gleiche Temperaturen beziehen, sind fast genau gleich. Man kann sich also noch einmal überzeugen, dass bei Anwendung weiter und niedriger Gefässe wirklich sehr constante und von der Zeit unabhängige Resultate erzielt werden können.

Versuche mit Chloräthyl.

Die Versuche mit Chloräthyl wurden ebenso ausgeführt, wie die mit Aethyläther, können aber auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen, da das benutzte Manometerrohr sich leider für feine Messungen als ungenügend erwies, ich werde daher an dieser Stelle die einzelnen Werthe von Δ nicht mittheilen und nur die oberen Grenzen von $100 \Delta/e$ angeben.

Die wirklichen Werthe der Abweichungen vom Dalton'schen Gesetz sind wahrscheinlich viel geringer.

t	p	$100 \frac{\Delta}{e}$
63,6°	316	1,4%
77,5	324	1,6 „
100,5	340	2,6 „

Auch bei diesen Beobachtungen konnte kein Verflüssigungsverzug stattfinden, wohl aber, wie bei den letzten Beobachtungen mit Aether, ein Siedeverzug, der eine Verkleinerung der Spannkraft des gesättigten Dampfes zur Folge haben könnte.

Versuche über die kritische Temperatur von Gemischen.

Die Versuchsanordnung habe ich schon früher angegeben. Dieselbe ist aus Fig. 4 ersichtlich.

Die vier ineinander passenden Kasten aus Eisenblech AA , BB , CC , DD berührten sich an keiner Stelle und wurden von unten und an den Seiten durch kleine Glasstäbe a , resp. b in ihrer gegenseitigen Lage gehalten. An jedem Kasten befanden sich zwei Fenster F gegenüber. Der ganze Apparat wurde durch einen grossen 21-Brenner von unten erwärmt.

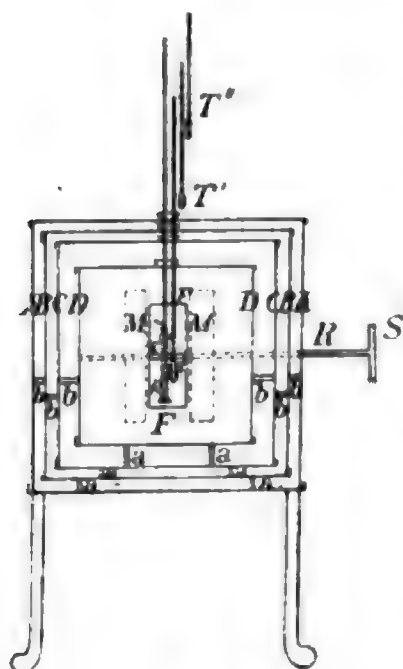


Fig. 4.

Dicht neben dem Versuchsrohr K befand sich ein Thermometer T . T' und T'' sind Hülfs thermometer. Am Ende der Axe R , welche die schraubenförmigen Rührer MM trug, befand sich eine Rolle S , welche mit einem Wassermotor in Verbindung stand, der

die beiden Flügel M in eine rasche rotirende Bewegung setzen und so eine energische Mischung der Luftschichten im inneren Kasten bewerkstelligen konnte.

Zunächst wurden nun die kritischen Temperaturen der reinen Flüssigkeiten bestimmt.

Bestimmung der kritischen Temperatur des Aethyläthers.

Der zu den ersten Versuchen verwendete Aether war im Winter 1888/89 bezogen; der später (Sommer 1889) gelieferte zeigte eine etwas verschiedene kritische Temperatur, wie wir sehen werden. Das Versuchsrohr wurde zuerst ganz mit Aether gefüllt, dann ein Theil des Aethers ausgekocht, um die Luft aus dem Röhrchen herauszutreiben. War die nöthige Menge Flüssigkeit auf diese Weise entfernt, so wurde das

Röhrchen zugeschmolzen und in das Luftbad hineingebracht. Hier wurde dieselbe bis auf einige Grad über die kritische Temperatur erhitzt und dann bei langsamem Temperaturabfall die Temperatur im Moment der Nebelbildung, resp. des Wiedererscheinens des Meniscus beobachtet.

Die so ausgeführten Versuche ergaben folgende Werthe für die kritische Temperatur des von mir benutzten Aethyläthers:

190,8 190,8 190,4 190,9 191,1° C.

Die mittlere kritische Temperatur des Aethyläthers ist also 190,8° C.

Nachdem diese bestimmt war, wollte ich noch untersuchen, ob ein Zusatz von Luft die kritische Temperatur in merklicher Weise ändern könne. Zu diesem Zwecke öffnete ich das Röhrchen wieder, setzte es in schmelzendes Eis, um die Spannkraft des Aetherdampfes zu vermindern und eine gewisse Menge Luft eintreten zu lassen. Dann wurde nach Ablesung des Barometerstandes das Röhrchen wieder zugeschmolzen. Aus dem Drucke und dem Volumen wurde die Menge der eingeschlossenen Luft berechnet; auch das Gewicht des Aethers wurde bestimmt. Alle Auswägungen wurden am Schluss der Beobachtungen gemacht.

Es ergab sich in dieser Weise für den Druck der Luft bei der beobachteten kritischen Temperatur ca. 0,86 Atm. und für die kritische Temperatur des Aethers folgende Werthe:

190,8 190,6 190,3 190,9 191,0 189,7° C. Mittelwerth 190,5° C.

Die kritische Temperatur des Aethers in Luft war also kaum kleiner als die des reinen Aethers, was ja auch zu erwarten war.

Eine Reihe von Beobachtungen mit dem im Sommer 1889 bezogenen Aether, welcher zur Herstellung verschiedener Mischungen benutzt worden war, ergaben für dessen kritische Temperatur folgende Werthe:

191,3 192,0 191,2 192,5° C. Mittelwerth 191,8° C.

Mit diesem Werthe sind die weiter unten mitzutheilenden Rechnungen durchgeführt.

Bestimmung der kritischen Temperatur des Acetons.

Das benutzte Aceton wurde zuerst im Vacuum eines Barometerrohres luftfrei gemacht.

Da das Aceton bei hohen Temperaturen ganz eigenthümliche Polymerisationserscheinungen aufweist, so ändert sich seine kritische Temperatur etwas bei längerem Erwärmen. Deshalb ist bei den folgenden Versuchen auch die Beobachtungzeit angegeben. Eine ähnliche Zunahme der kritischen Temperatur hat Nadeschdin¹⁾ beim Ameisensäureamylester, Essigsäureisobutylester, Buttersäuremethylester und Valeriansäuremethylester wahrgenommen.

	Zeit	Kritische Temp. des Acetons	
8. Juli	5 ^h 17 ^{1/2} ^m	234,0°	} Mittlerer Werth: 234,4° C.
	— 36	232,5	
	3 25	234,7	
10. Juli	— 44 ^{1/2}	232,5	
	4 18 ^{1/2}	234,9	
	— 47 ^{1/2}	236,0	
	5 15	236,0	
	3 41 ^{1/4}	236,2	
11. Juli	4 2	236,6	

Nach dem Unterbrechen des Erwärmens nimmt hiernach die kritische Temperatur des Acetons nicht ihren ursprünglichen Werth wieder an, sondern behält den zuletzt erlangten bei; die erste Bestimmung vom 11. Juli stimmt mit der letzten vom 10. Juli überein.

Da die Beobachtungen bei Gemischen von Aceton und Aether gewöhnlich ungefähr zwei Stunden dauerten, habe ich aus den ersten sieben Bestimmungen den Mittelwerth berechnet und mit diesem die mitgetheilten Rechnungen durchgeführt. Es ergab sich also für die kritische Temperatur des Acetons: 234,4° C.

Bestimmung der kritischen Temperatur von Gemischen von Aceton und Aethyläther.

Bei den drei untersuchten Mischungen ergaben sich folgende Resultate:

Mischung I. Procentische Zusammensetzung: Aceton 69,3, Aethyläther 30,7 Gewichtstheile.

1) Nadeschdin, Exner's Rep. 23. p. 639. 1887.

Kritische Temperatur t_k : 218,3 218,2 218,6 219,1 219,1
 Mittlerer Werth von t_k : 218,7° C.

Mischung II: Aceton 93,4 Proc.; Aethyläther 6,6 Proc.

t_k 229,3 230,1 229,8 229,5 230,7 230,9
 Mittlerer Werth von t_k : 230,1° C.

Mischung III: Aceton 85,9 Proc.; Aethyläther 14,1 Proc.

t_k 226,3 227,3 227,5 227,9 227,5
 Mittlerer Werth von t_k : 227,3° C.

Wir sehen, dass auch bei diesen Gemischen t_k fast mit jeder Beobachtung wächst. Diese Zunahme ist wahrscheinlich bedingt durch die Polymerisation des Acetons im Gemisch.

Aus obigen Zahlen folgt, dass die kritische Temperatur des reinen Acetons bei Anwesenheit eines anderen Gases (denn bei so hoher Temperatur¹⁾ ist der Aether jedenfalls als Gas zu betrachten) um eine ganze beträchtliche Grösse erniedrigt werden kann. Uebrigens geht die Sache ganz genau so vor sich, als ob man es mit einer homogenen, einfachen Flüssigkeit zu thun hätte.²⁾ Wenn es nur auf das Aceton ankäme, so wäre z. B. in Mischung III zu wenig Aceton gewesen, um das Verschwinden des Meniscus herbeizuführen; in Wirklichkeit konnte dies Verschwinden ganz gut beobachtet werden, ganz als ob die Mischung eine einfache Flüssigkeit gewesen wäre. In folgender Zusammenstellung der Resultate dieser Beobachtungen enthält die letzte Columne den angenäherten Werth des Druckes des Aethers im Rohre bei der Temperatur des Wiedererscheinens des Meniscus. Dieser Druck wurde nach den Boyle-Mariotte- und Gay-Lussac'schen Gesetzen bestimmt aus der bekannten Menge des Aethers und seinem Volumen. Diese letzteren Grössen wurden nach Beendigung der Beobachtungen durch Auswägung bestimmt.

1) 27—38 Grad über der kritischen Temperatur.

2) Vgl. van der Waals. Continuität d. gasförm. u. flüssigen Zustandes, p. 142. Leipzig 1881.

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Druck des Aethers
Aethyläther	Aceton	Beobachtet	Berechnet n. Pawlewski	
0	100	234,4°	—	0 Atm.
6,6	93,4	230,1	231,6°	10,4
14,1	85,9	227,3	228,4	19,8
30,7	69,3	218,7	221,3	46,8
100,0	0	191,8	—	ca. 40

Die beobachteten Werthe der kritischen Temperatur sind also stets kleiner als die nach Pawlewski berechneten, wenn auch der Unterschied nicht bedeutend ist, nämlich im Maximum 2,6°.

Bestimmung der kritischen Temperatur des Schwefelkohlenstoffs.

Es ergaben sich für die kritische Temperatur des Schwefelkohlenstoffs folgende Werthe:

t_k 279,7 279,5 279,5 279,8 Mittlerer Werth: 279,6° C.

Nach der Bestimmung der kritischen Temperatur des reinen Schwefelkohlenstoffs stellte ich auf ganz dieselbe Weise wie bei Aether eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Luft her und untersuchte die Aenderung der kritischen Temperatur durch Anwesenheit von Luft. Es ergab sich so:

t_k 278,1 278,3 277,4 278,5 Mittlerer Werth von t_k = 278,1° C.

Die kritische Temperatur des Schwefelkohlenstoffs wird danach durch diesen Zusatz von Luft um 1,5° C. erniedrigt.

Der Druck der Luft bei der beobachteten kritischen Temperatur war ungefähr = 1,1 Atm.

Bestimmung der kritischen Temperatur von Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Aether.

Mischung IV: 71,4 Proc. Schwefelkohlenstoff; 28,6 Proc. Aethyläther.

t_k 241,4 240,6 240,5 241,2 240,8 Mittl. Werth von t_k : 240,9° C.

Mischung V: 97,4 Proc. Schwefelkohlenstoff; 2,6 Proc. Aethyläther.

t_k 275,3 274,9 275,1 275,2 Mittlerer Werth von t_k : 275,1° C.

Mischung VI: 88,1 Proc. Schwefelkohlenstoff; 11,9 Proc. Aethyläther.

t_k 262,4 262,3 262,3 262,3 262,3 Mittl. Werth von t_k : 262,3° C.

In folgender Tabelle sind die Resultate dieser Experimente zusammengestellt. Die letzte Columnne enthält wieder den angenäherten Werth des Druckes des Aethers bei der beobachteten kritischen Temperatur.

Procentgehalt		Kritische Temperatur		Druck des Aethers
Aethyläther	Schwefel- kohlenstoff	Beobachtet	Nach Paw- lewski ber.	
0	100	279,6° C.	—	0 Atm.
2,6	97,4	275,1	277,3°	6,9
11,9	88,1	262,3	269,2	29,9
28,6	71,4	240,9	254,5	49,7
100	0	191,8	—	ca. 40

Wir erkennen hieraus, dass die beobachteten Werthe von t_k zuweilen ganz erheblich kleiner sind, als es die Pawlewski'sche Formel verlangt; bei Aceton und Aethyläther waren die Abweichungen viel geringer. Vielleicht sind allerdings hier die beobachteten Werthe etwas zu klein, da sich

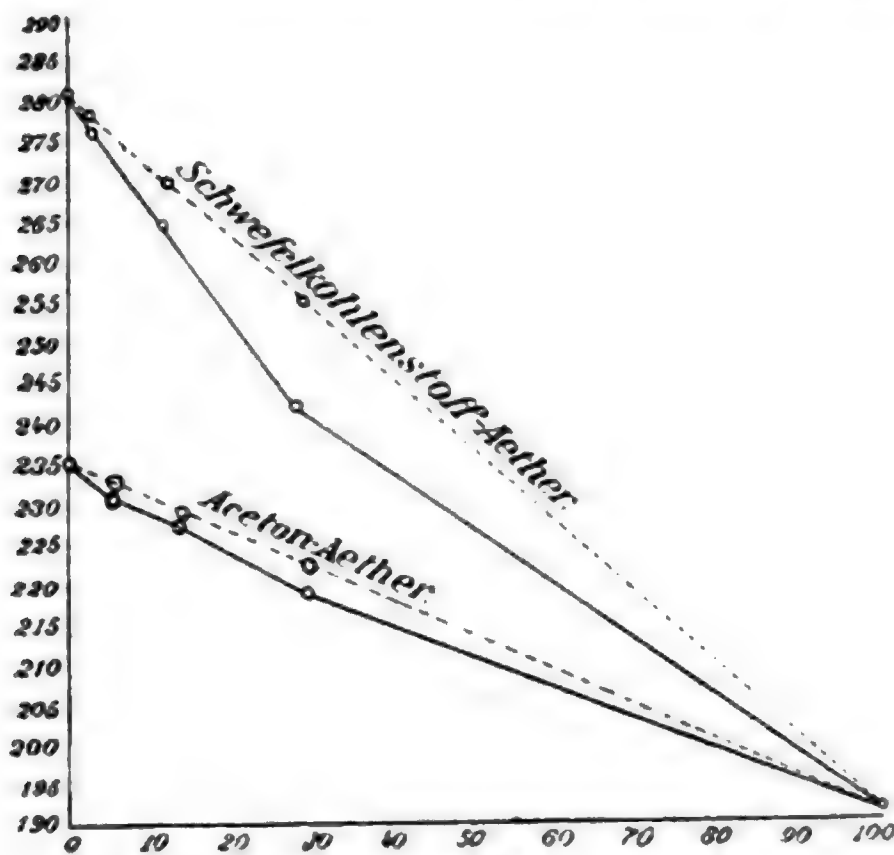


Fig. 5.

während des Erwärmens etwas Schwefelwasserstoff im Röhrchen gebildet zu haben scheint¹⁾, doch muss die Differenz

1) Vgl. Dewar, Proc. Roy. Soc. 30. p. 538. 1880; auch Beibl. 4. p. 771. 1880.

zwischen den beobachteten und den berechneten Grössen auf jeden Fall beträchtlich sein.

Den Verlauf der Zahlen kann man am besten aus Fig. 5 übersehen; hier stellen die Abscissen den Procentgehalt an Aether, die Ordinaten die kritischen Temperaturen dar. Die beiden oberen Linien beziehen sich auf die Mischungen von Schwefelkohlenstoff mit Aether, die beiden unteren auf Acetonäther. Die punktirten Linien entsprechen dem Pawlewski'schen Gesetze, die ausgezogenen den beobachteten Werthen der kritischen Temperatur. Die Pawlewski'sche Formel liefert also zu grosse Werthe für diese kritische Temperatur, was, wie wir gesehen haben, sich auch aus den Beobachtungen Ansdell's ergab.

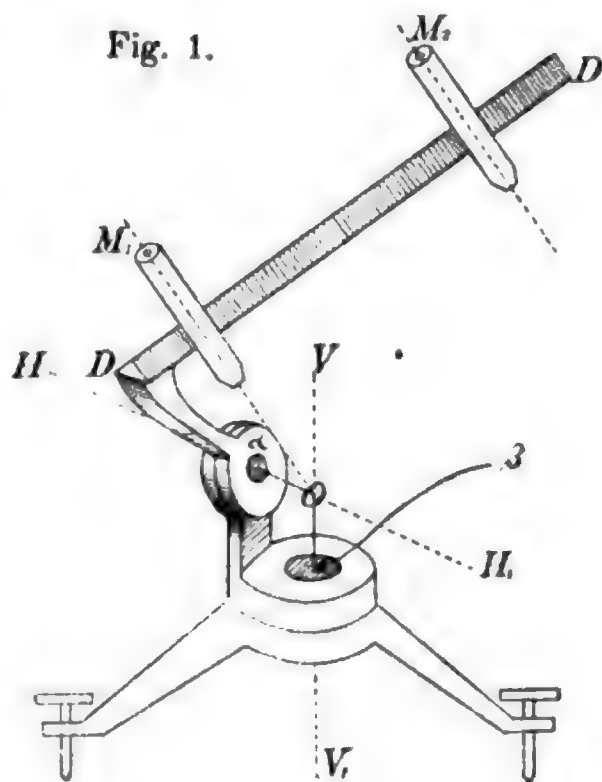
(Fortsetzung im nächsten Heft.)

XVI. Ein Comparator für physikalische Zwecke; von Ferdinand Braun.

Die gebräuchlichen Comparatoren setzen voraus, dass die zu messende Länge horizontal sei, und sind schwer verwendbar, um direct in einer Versuchsanordnung Abmessungen vorzunehmen. Nun ist dies für den Physiker öfters wünschenswerth, ebenso wie mir wiederholt das Bedürfniss entgegentrat, den Abstand zweier Punkte bestimmen zu können, deren Verbindungslinie schräg gelegen ist. Der folgende Apparat, den ich in Gemeinschaft mit dem hiesigen Universitätsmechaniker, Hrn. Albrecht, construiert habe, gestattet dies bis zu Längen von 400 mm; er kann gleichzeitig als gewöhnlicher Comparator und als Kathetometer benutzt werden. Die gewünschte Genauigkeit war 0,01 mm. Für Messungen in schräger Lage ist damit die Grenze wegen der aus Durchbiegung entstehenden Fehler gegeben. Für verticale und horizontale Abmessungen sind noch Bruchtheile von diesem Werthe zu erreichen.

Der Apparat besteht (Fig. 1 und 2) aus einem Dreikant DD , auf welchem zwei Mikroskope M_1 und M_2 sich schieben lassen. Der Dreikant ist drehbar 1) in seinen Lagern um sich selber, d. h. um eine Linie, welche dem Maassstab (Fig. 2) parallel ist; 2) mit seinen Trägern um die verticale Axe VV_1 ; 3) mit einem Arme um die horizontale Axe HH_1 .

Der Maassstab wird von einem Schlitten getragen, welcher an einem in das Axenlager α eingeschliffenen Conus befestigt ist. Soll der Abstand $A_1 A_2$ zweier beliebig im Raume



gelegenen Punkte bestimmt werden, so wird der Maassstab ss mit sammt dem ihn tragenden Conus aus der Hülse α herausgezogen und das Mikroskop M_1 auf den Durchschnits-

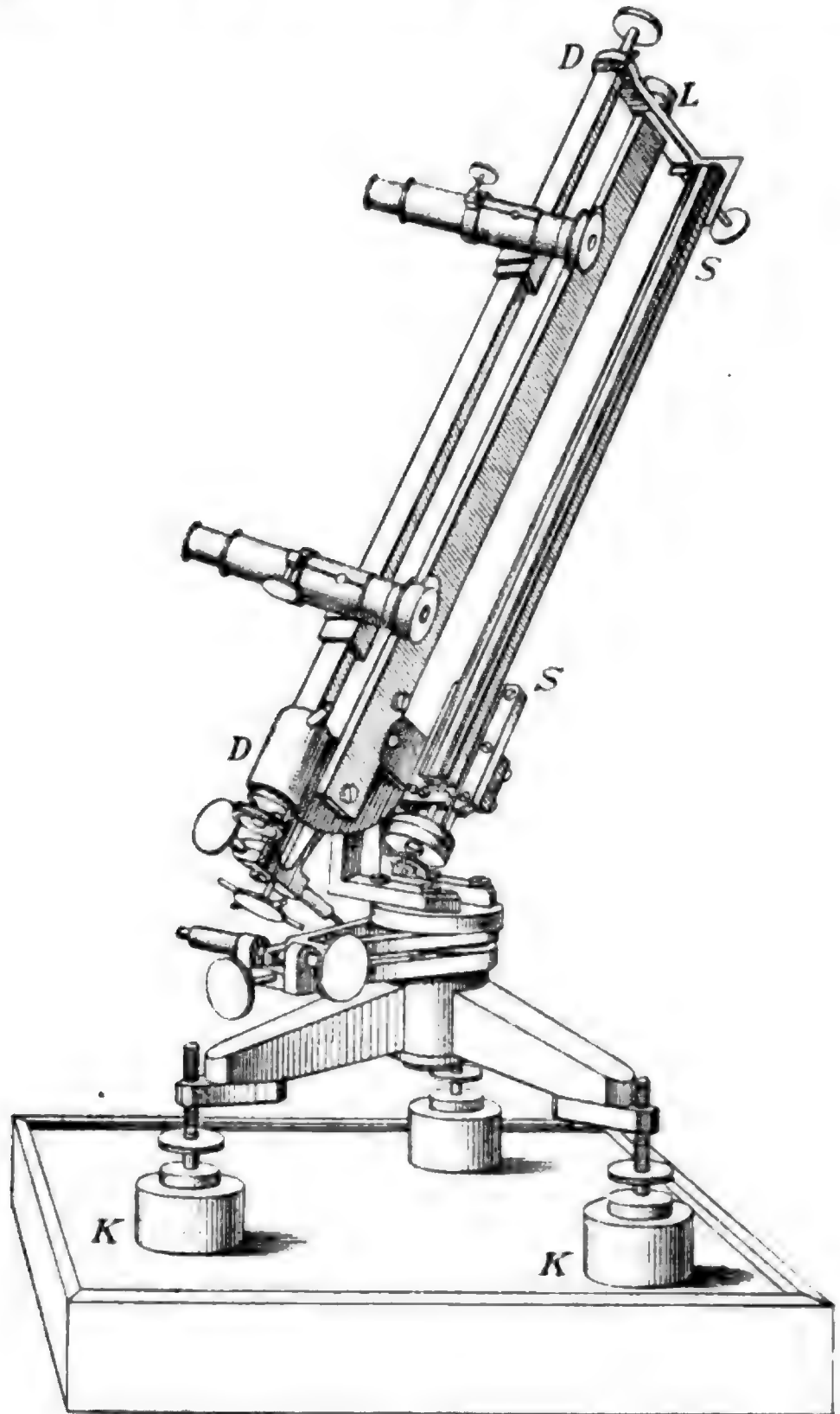


Fig. 2.

punkt O der horizontalen (HH_1) und der verticalen Axe (VV_1) eingestellt. Dies geschieht leicht, indem ein genau abgepasster, oben spitzer Stift in die Oeffnung β gesetzt wird.

Seine Spitze endet in O und man hat nur auf diese einzustellen. Man entfernt nun den Stift wieder und bringt den ersten der zu beobachtenden Punkte A_1 an die Stelle O . Diese Operation, auf die nachher noch mit einigen Worten eingegangen werden soll, ist die umständlichste. Sie sei wenigstens nahezu gelungen, so kann man nun den Dreikant beliebig um die Axen HH_1 und VV_1 drehen, ohne den Punkt A_1 aus dem Mikroskop M_1 zu verlieren. Man sucht den zweiten Punkt auf; Drehungen um die horizontale und verticale Axe können zu dem Ende grob und fein ausgeführt werden. Ist auch der zweite Punkt scharf eingestellt, die Einstellung des ersten nochmals controlirt, so wird der Maassstab wieder an seine Stelle gelegt und direct auf diesem die Länge $A_1 A_2$ gemessen.

Um diese Operation möglichst bequem zu machen, ist es so eingerichtet, dass man den in ganze Millimeter getheilten Stab durch eine Mikrometerschraube von 1 mm Ganghöhe sich selber parallel verschieben kann. Die Trommel der Schraube lässt sich für sich drehen, ohne dass sich die Schraube mitdreht. Man schiebt nun den Stab, bis das Mikroskop M_1 auf einen ganzen Theilstrich zeigt, dreht dann die Trommel, bis ihr Nullpunkt mit dem Indexstrich zusammenfällt, sieht durch das zweite Mikroskop und schiebt den Maassstab so lange, bis der nächste Theilstrich desselben zur Coincidenz mit dem Fadenkreuz kommt. Dadurch sind die leicht zu Irrthümern Veranlassung gebenden zweifachen Ablesungen vermieden. — Die Schraube lässt sich controliren, indem man der Reihe nach mit ihren verschiedenen Gängen dasselbe Strichintervall vorschiebt; umgekehrt auch der Maassstab.

Um die Mikroskope bequem einstellen zu können, sind dieselben folgendermaassen eingerichtet: Das Objectiv ist, wie bei den Mikroskopen mit Revolverobjectiven, drehbar; man kann an Stelle der Linse eine Oeffnung bringen. Hat man so das Objectiv und durch Herausziehen das Ocular entfernt, (das Fadenkreuz ist, um Beschädigungen vorzubeugen, durch ein Planglas geschützt), so gibt die Oeffnung mit den Diaphragmen des Rohres zusammen eine ausreichend genaue Visirlinie für die angenäherte Einstellung.

Den ersten Visirpunkt A_1 an die Stelle O zu bringen, wird ermöglicht 1) durch einfaches Schieben, eventuell mit sanftem Klopfen der metallischen Unterlegklötze K auf einem gut geglätteten Brette; für horizontales Verstellen hat sich diese Art am besten bewährt; 2) durch die zu dem Ende ziemlich steilen und langen Stellschrauben des Apparates; 3) und dies erwies sich für einen bequemen Gebrauch als nothwendig, indem man den ganzen Apparat auf einen mit Schraube oder Zahnstange leicht hebbaren Tisch stellte.

Horizontale und verticale Längen sind bequemer zu messen. Man dreht den Dreikant um seine eigene Axe, stellt die Mikroskope ein und dreht ihn dann auf den Maassstab zur Ablesung zurück. Diese Stellung wird durch einen Anschlag angegeben. Zur bequemen Verticalstellung befindet sich am oberen Ende eine Dosenlibelle L . Dieselbe spielt ein, wenn die Mikroskope auf einen vertical herabhängenden Cocon deutlich eingestellt sind.

Der Apparat hat sich bei einer im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchung¹⁾ und nach einigen bei dieser Gelegenheit angebrachten Aenderungen gut bewährt.

Phys. Inst. der Univ. Tübingen.

1) Vgl. die folgende Abhandlung von W. Negbaur p. 637.

XVII. Ueber eine Methode zur Bestimmung von Drehungsmomenten, welche um eine verticale Axe wirken; von W. Negbaur.

Drehungsmomente, welche um eine horizontale Axe wirken, können mittelst der Wage bestimmt werden. Findet die Drehung um eine verticale Linie statt, wie dies bei physikalischen Messungen häufig vorkommt, so hat man zwei gebräuchliche Methoden:

Entweder ermittelt man die Schwingungsdauer eines Körpers von bekanntem Trägheitsmoment (Coulomb's Methode der Oscillationen), oder man wendet die bifilare Methode an. Die Schwierigkeiten der ersteren sind bekannt und verschiedentlich besprochen worden.¹⁾ Die bifilare Methode führt namentlich für kleine Drehungsmomente auch auf Schwierigkeiten, wobei besonders die unsicheren Bestimmungen der Fadenabstände eine wesentliche Rolle spielen.

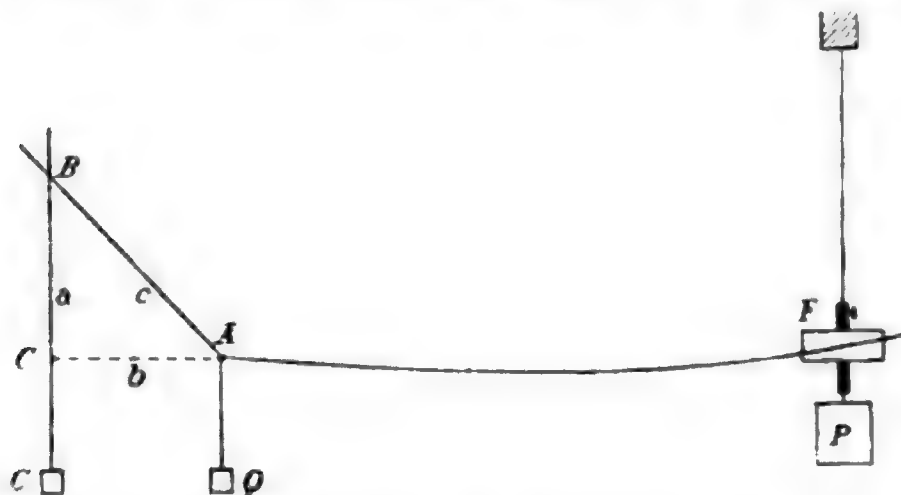
Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Braun habe ich die folgende Methode versucht, welche auch kleine Drehungsmomente in absolutem Maasse, und, wie der Erfolg zeigt, nahezu bis auf 0,1 Proc. genau zu ermitteln gestattet. Sie wurde versuchsweise zur Bestimmung von Torsionsmoduln verwendet.

Versuchsanordnung.

Das eine Ende eines Drahtes von ca. 50 cm Länge und 1 mm Durchmesser ist sorgfältig in einen Messinghalter eingelöthet. Der Draht hängt vertical herab und trägt an seinem unteren freien Ende einen Messingstab, in den er ebenfalls verlöthet ist. Auf die Mitte des Stabes ist rechtwinklig zu diesem eine Scheibe aufgeschraubt. (s. Figur.) Ueber dieser sitzt ein kleiner Spiegel an einem beweglichen Halter, unter derselben ist eine Vorrichtung angebracht, um bequem Belastungsstücke auswechseln zu können. Die Torsion wird

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 1738. 1882; ferner M. Bau-
meister, Wied. Ann. 18. p. 578. 1883.

hervorgebracht durch den horizontalen Coconfaden AF , dem in der folgenden Weise eine Spannung erteilt wird. Im Punkte A ist derselbe mit einem zweiten Cocon BAQ verknüpft, dessen oberes Ende im Halter B befestigt ist und



dessen unteres freies Ende das Gewicht Q trägt. Dieses Gewicht Q erteilt dem Cocon AF eine gewisse Spannung. Ein dritter Faden BC hängt von B aus durch ein Gewicht belastet vertical herab und ist durch eine Oeldämpfung vor Schwingungen geschützt. Die Gewichte P und Q sind vor dem Einfluss der Luftströmungen bewahrt. Der Halter, an welchem im Punkte B die Cocons befestigt sind, wird so eingestellt, dass die Enden des Cocons AF in einer Horizontalebene verlaufen. Nur dann wird nach der Methode die ganze tordirende Kraft des Drahtes gemessen. Der Coconfaden AF kann entspannt werden, in welchem Falle der Untersuchungsdraht seine Ruhelage einnimmt.

Der Torsionswinkel wird mit Fernrohr und Scala, der Winkel, den die Coconfäden AB und BC miteinander bilden, mit dem Comparator¹⁾ gemessen. Die Messung des letztgenannten Winkels kann auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden.

a) Es wird mit dem Comparator die Länge c (Hypotenuse im Dreieck ABC) ermittelt, der Comparator um seine horizontale Drehaxe umgelegt, bis der Dreikant horizontal verläuft, was leicht mit einer Wasserwage controlirt werden kann. Alsdann wird der horizontale Abstand b der beiden Verticalfäden BC und AQ gemessen.

1) Vgl. dessen Beschreibung p. 627 dieses Heftes.

b) An der horizontalen Drehaxe des Comparators ist ein Spiegel angebracht, der mit Fernrohr und Scala beobachtet wird. Die Microscope werden auf den Cocon BA eingestellt, die Stellung des Dreikants in dem zweiten Fernrohr abgelesen, der Comparator gedreht, bis der Dreikant vertical steht und die neue Stellung notirt. Die Verticalstellung des Dreikants wird mit einer am Apparat befindlichen Dosenlibelle von grosser Empfindlichkeit controlirt.

Gleichgewicht des Systems.

Wir vernachlässigen die geringe Arbeit, die bei einer virtuellen Bewegung des Systems durch Hebung des Schwerpunktes von P geleistet wird ¹⁾ und nehmen an, der Draht drehe sich bei einer virtuellen Verschiebung um seine geometrische Axe. Lässt man A einen kleinen Kreisbogen um B als Mittelpunkt beschreiben, so werden die Schwerpunkte der Cocons sich um die Hälfte der Verticalbewegung von A in ihrer Lage verändern. Dies würde streng der Fall sein, wenn die Fäden gerade wären, mit ausreichender Annäherung aber auch noch, wenn sie, wie thatsächlich, Stücke einer Kettenlinie darstellen.

Das Princip der virtuellen Geschwindigkeiten ergibt als Gleichgewichtsbedingung:

$$Q \sin B - \frac{T}{\rho} \cos B + \frac{q_1 + q_2}{2} \cdot \sin B = 0 \text{ oder:}$$

$$\frac{T}{\rho} = \left(Q + \frac{q_1 + q_2}{2} \right) \operatorname{tg} B,$$

wo T die Torsionskraft des Drahtes, ρ den Radius der Messingscheibe, q_1 und q_2 die Gewichte der Coconfäden AF und AB bedeuten.

Auch aus den Gleichgewichtsbedingungen für den Punkt A und den Bedingungen, welche die Kettenlinie vorschreibt, lässt sich dieselbe Gleichung ableiten.

Kurze Beschreibung eines Versuchs.

Während des Versuchs war zu beachten, dass

1) der Draht während der Torsion seine Verticalstellung nicht verliess; d. h. die Längsaxe der Scala durfte sich nicht

1) P war im vorliegenden Falle meist über 5000mal grösser als Q .

gegen den horizontalen Faden des Fadenkreuzes im Fernrohr verschieben,

2) mussten beide Enden des Cocons AF in derselben Horizontalebene verlaufen. Mit dem Kathetometer wurde dies controlirt.

Nachdem das Gewicht Q und die Stellung des drehbaren Armes am Stativ, mit welchem der Winkel B regulirt wurde, den Dimensionen des Drahtes angepasst waren, wurde die Nullage notirt und der Draht tordirt. Mit der Hand wurden die Schwingungen desselben gedämpft. Nach wenigen Minuten waren die Winkel constant und konnten abgelesen werden. Zum Schlusse wurde die Nullage verglichen. Die Bestimmung der Länge des Cocons AB war wegen des Knotens bei A und des Schnittpunktes in B nicht ohne Schwierigkeit. Wird der Winkel B nicht aus den zwei Längen b und c , sondern aus dem Winkel bestimmt, den der Arm des Comparators durchläuft, wenn er von der Einstellung auf den Cocon AB zur Verticalstellung gedreht wird, so fällt diese Schwierigkeit weg, da man alsdann nur auf die Mittellinie des Cocons einzustellen braucht.

Genauigkeit der Methode.

Um zu sehen, ob es möglich ist den Torsionsmodul auf $\frac{1}{1000}$ seines Werthes genau zu bestimmen, musste zuerst die Empfindlichkeit der einzelnen Beobachtungsarten verglichen werden. Mit Fernrohr und Scala ist die Genauigkeit bei der Bestimmung des Torsionswinkels leicht zu erreichen, da man Zehntelmillimeter noch gut schätzen kann. Die Empfindlichkeit der Messung des Winkels B mit dem Comparator musste erst einer Prüfung unterzogen werden. Zu diesem Zweck wurde zuerst untersucht, mit welcher Sicherheit man einen Theilstrich des Silbermaassstabs des Comparators einstellt. Es ergab sich folgende Reihe in Hundertstel Millimetern:

0,6 0,3 0,2 1,0 0,2 0,6 0,7 0,8 1,0.

Auf $\frac{1}{100}$ mm ist der Theilstrich somit sicher einzustellen. Verfährt man aber so, dass bei allen Einstellungen die Drehungsrichtung der Trommel dieselbe ist, so gelangt man zu viel grösserer Uebereinstimmung der Werthe:

0,0	0,0	0,2	0,5	0,1	−0,05
0,0	0,1	0,25	0,15	0,2	0,1

Der Werth liegt also innerhalb eines Gebietes von 0,003 mm. Die Messung einer Länge ergab die Werthe in Millimetern:

291,832; 291,830; 291,827;

eine Genauigkeit der Länge auf $\frac{1}{70\,000}$ ihres Werthes. Bei der Einstellung auf die Coconfäden konnte diese Genauigkeit nicht erreicht werden. Durch die Schwierigkeit, auf den Coconknoten sowie auf die Mittellinie des Cocons einzustellen, ausserdem durch geringe Luftschwankungen, wurde der Werth des Winkels so beeinflusst, dass die Genauigkeit $\frac{1}{100}$ mm kaum überschreitet. Die Durchmesser der Drähte wurden sorgfältig gemessen. Auch hier konnte die dritte Stelle als zuverlässig angesehen werden.

Die Proportionalität der Torsionswinkel mit den tordirenden Kräften ist das Maass für die Genauigkeit der Methode. Bei den Versuchen 1—5 war das Gewicht Q das nämliche. Der Winkel B kann also direct mit dem auf Winkelmaass reducirten Scalenausschlag verglichen werden.

Bedeutet: A den reducirten Scalenausschlag,

c die Hypotenuse des Dreiecks ABC ,

b die eine Kathete,

B den von a und c eingeschlossenen Winkel,

so ist $\operatorname{tg} B = b/\sqrt{c^2 - b^2}$.

Nr. d. Vers.	1.	2.	3.	4.	5.
b	216,567	148,000	173,682	181,181	166,356
c	303,380	291,278	273,609	288,158	287,354
$\operatorname{tg} B$	1,019 367	0,589 928	0,821 514	0,808 596	0,71821
A	222,41	128,86	179,30	176,67	156,88

Es müsste sich also verhalten, wenn die Indices die Versuchsnummern andeuten:

$$A_1 : \operatorname{tg} B_1 = A_2 : \operatorname{tg} B_2 \text{ u. s. w.}$$

Bis zu welchem Grade die Proportion erfüllt ist, zeigt die folgende Tabelle, in welcher die Producte $A_1 \cdot \operatorname{tg} B_2$ und $A_2 \cdot \operatorname{tg} B$ u. s. w. zusammengestellt sind.

131,355	182,77	180,116	159,914	105,86
131,206	182,71	179,836	159,734	105,774
$\frac{0,11^\circ}{0}$	$\frac{0,03^\circ}{0}$	$\frac{0,16^\circ}{0}$	$\frac{0,12^\circ}{0}$	$\frac{0,08^\circ}{0}$
104,223	92,549	145,136	128,877	126,888
104,195	92,546	144,98	128,775	126,849
$\frac{0,028^\circ}{0}$	$\frac{0,003^\circ}{0}$	$\frac{0,10^\circ}{0}$	$\frac{0,07^\circ}{0}$	$\frac{0,026^\circ}{0}$

Die mittlere Differenz ist 0,08 Proc. Es ist also in der That mit dieser Methode die Genauigkeit von 0,1 Proc. erreicht.

Es lag sehr nahe, nach dieser günstigen Methode einige Bestimmungen von Torsionsmoduln auszuführen. Obwohl die nachfolgenden Angaben, streng genommen, nicht in das Thema der Abhandlung gehören, so glaubte ich doch die Resultate einiger Beobachtungen anführen zu dürfen, weil einerseits die Uebereinstimmung der Werthe für die Torsionsmoduln die Genauigkeit der Methode bestätigt, andererseits mir die Resultate nebst einigen Folgerungen nicht ohne allgemeines Interesse zu sein schienen.

Vorbedingungen.

Bei der grossen Abhängigkeit des Torsionsmoduls von der Structur des Drahtes war es wünschenswerth, die zu untersuchenden Drähte in der gleichen Weise vorzubereiten, um die Moduln dieser Metalle annäherd vergleichen zu können. Ich habe den weichen Drähten den Vorzug gegeben, da mir aus der Literatur hervorzugehen schien, dass diese sich gleichmässiger herstellen lassen. Die Drähte wurden unter geringer Belastung mit electrischem Strom zu schwacher Rothgluth erhitzt und, nachdem sie von einer etwaigen Oxydschicht befreit waren, für die Dauer von mindestens acht Tagen belastet aufgehängt. Zeigten sie nach Ablauf dieser Zeit keine Verlängerung mehr, und erwies sich der Durchmesser im ganzen Verlaufe des Drahtes als der gleiche, so wurden sie zu Versuchen verwendet. In 2,4 m Entfernung von dem Versuchsdraht befand sich das Fernrohr. Dasselbe wurde mittelst Kathetometers mit der Spiegelmitte in eine Horizontale gebracht und der Spiegel so lange gedreht, bis das Bild der Scala im Gesichtsfeld erschien. Alsdann stand die Visirlinie senkrecht auf der Längsaxe des Drahtes und eine Correction wegen Spiegelneigung war unnöthig. Nun wurde der Draht so stark abwechselnd nach beiden Seiten tordirt, dass die Scala gerade noch im Gesichtsfeld zu sehen war. Zeigte sich die Nulllage constant, so lag die Elasticitätsgrenze ausserhalb des Bereichs der beobachteten Tor-

sion. Bei allen Drähten war diese Bedingung erfüllt. Es handelte sich im Mittel um Winkel von $1,6^\circ$.

Berechnung und Correctionen.

Bedeutet: L die Länge des Untersuchungsdrahtes,

R den Halbmesser desselben,

H den Halbmesser der Messingscheibe,

q_m den auf Bogenwerth in Millimetern bei dem Halbmesser 1 reducirten Torsionswinkel φ_0 ,

und haben Q und B noch ihre frühere Bedeutung, so besteht die Relation, der Torsionsmodul:

$$T = \frac{2L}{\pi R^4} \cdot \frac{HQ \operatorname{tg} B}{q_m} \frac{[\text{kg-Gew.}]}{[\text{qmm}]}.$$

Correctionen: 1) L wird wegen der durch Belastung eingetretenen Verlängerung auf $L_0 = L - \lambda$ reducirt. $\lambda = LM/E \cdot Q$. Hier bedeutet M die Belastung in Kilogrammen, E den Elasticitätsmodul und Q den Querschnitt des Drahtes.

2) $R - \rho = R_0$; $\rho = (\mu R \lambda / L)$. Das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation μ wurde zu 0,3 angenommen. Die Correction konnte meist vernachlässigt werden.

3) Q wurde um das halbe Gewicht der Coconfäden AF und AB zu Q_0 vermehrt.

4) q_0 ergibt sich aus der Formel $28,648^\circ \cdot A_0/S_0$, wo A_0 den reducirten Ausschlag und S_0 den corrigirten Scalenabstand bedeutet.

Bezeichnet man zur Abkürzung den nur von den Dimensionen des Drahtes und dem Gewicht P abhängigen Reductionsfactor $2L/\pi R^4$ mit C , die Torsionskraft $QH \operatorname{tg} B$ mit K , so wird $T = C \cdot K / q_m$.

Resultate.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werthe zusammengestellt. Man erhält die Torsionsmoduln in absolutem Masse, wenn man die Werthe der letzten Columnne mit $981 \cdot 10^5$ multiplicirt.

<i>C</i>	<i>Q</i> ₀ (g)	tg <i>B</i>	<i>q</i> ₀	<i>K</i>	<i>T</i>
1a) Ausgeglühter Stahldraht.					
8710,0	1,9712	1,019 367	2,5827 °	43,658	8433,0
"	"	0,589 928	1,4964	25,262	8423,0
"	"	0,821 514	2,0821	35,178	8431,4
"	"	0,808 596	2,05155	34,6247	8421,0
"	"	0,718 210	1,82171	30,7547	8425,4
1b) Ausgeglühter Stahldraht.					
8759,6	"	0,702 090	1,806 88 °	30,0646	8352,5
8763,0	"	0,699 691	1,801 54	29,9617	8350,9
8759,6	"	0,704 987	1,812 7	30,1887	8360,2
2) Reiner weicher Nickeldraht.					
4846,78	3,7591	0,776 475	2,215 5 °	63,4068	7947,3
"	"	0,366 275	1,045 57	29,91004	7929,6
"	"	0,776 328	2,214 32	63,3953	7949,7
3) Reines weiches Nickel.					
5418,25	"	0,614 590	4,021 2 °	50,1870	3874,7
"	"	0,535 725	3,509 54	43,7470	3873,1
4) Reiner weicher Nickeldraht.					
1892,1	"	0,534 38	0,582 95 °	43,6382	8110,6
"	"	0,644 181	0,703 1	52,6034	8105,2
"	6,7591	0,207 70	0,411 80	30,4964	8025,2
"	11,7591	0,179 69	0,618 775	45,9030	8042,0

Die Messungen sind bei einer Temperatur von 18—20° C. ausgeführt worden. Von einer Correction auf die Temperatur 0° ist Abstand genommen. Als Mittel aus den Beobachtungen ergibt sich der Torsionsmodul des Nickels rund zu 8000 kg/qmm, derjenige des Nickelins kaum halb so gross zu 3900 kg/qmm.

In der Literatur fand ich keine Angaben über den Torsionsmodul von Nickel oder Nickelins, sodass ein Vergleich mit den Resultaten anderer Beobachter nicht möglich ist.

Berechnung von μ für Nickel. Um μ , die Verhältnisszahl der Quercontraction zur Längendilatation zu berechnen, wurden einige Bestimmungen des Elasticitätsmoduls an einem reinen Nickeldraht in der bekannten Weise nach Wertheim ausgeführt. So ergab sich an einem 32 m langen Draht von 0,661 mm Durchmesser eine Verlängerung von 0,927 mm bei einer Zusatzbelastung von 2003,4 g, woraus sich der Modul zu 20153,24 kg/qmm berechnet. In der Literatur fand sich nur eine Bestimmung des Moduls in

einer Abhandlung von Cantone.¹⁾ Dasselbst wird der Modul an einem dicken Nickelstab durch Druck zu 22480 kg/qmm bestimmt. Aus dem Torsions- und Elasticitätsmodul kann μ nach der Formel $T = \frac{1}{2} E / (1 + \mu)$ berechnet werden. Mit Benutzung des von mir bestimmten Elasticitätsmoduls wird $\mu = 0,255$. Mit dem Werth des Moduls nach Cantone wird $\mu = 0,40$. Für das Mittel aus den beiden Elasticitätsmodulen ergibt sich $\mu = 0,328$.

Abhängigkeit des Torsionsmoduls von der Belastung. Aus der sehr ausgedehnten Literatur über diesen Gegenstand sei es gestattet, einige Urtheile anzuführen.

1) Coulomb weist die Unabhängigkeit des Moduls von der Belastung nach.

2) F. Braun.²⁾ Das Torsionsmoment wird an einer 0,67 mm dicken Stahlsaite bei Hinzufügen eines Zuges von 8,55 kg/qmm durch dynamische Versuche im Verhältniss von 1,0474 bis 1,0479:1 durch statische Versuche im Verhältniss von 1,029 bis 1,036:1 verringert.

3) E. Warburg.³⁾ Eine Abhängigkeit des Torsionscoëfficienten von der Spannung ergibt sich innerhalb der Versuchsgrenzen nicht.

4) M. Baumeister. Die Spannung scheint nach den Ergebnissen der feinsten Eisen- und Messingdrähte nicht ganz ohne Einfluss zu sein.

Ich habe an dem Stahldraht bei den Versuchen unter 1_b) den Einfluss der Belastung geprüft. Der Draht war mit dem bedeutend vermehrten Gewicht längere Zeit sich selbst überlassen, bis keine Verlängerung mehr wahrzunehmen war. Unter 1_b) ist die erste Beobachtung mit vermehrtem Gewicht, die zweite mit der Anfangsbelastung, die dritte wieder mit vermehrtem Gewicht vorgenommen. Bei Berücksichtigung der veränderten Länge des Drahtes zeigen schliesslich die Werthe der Modulen eine grosse Uebereinstimmung

1) Cantone, Beibl. 14. p. 16. 1889.

2) F. Braun, Pogg. Ann. 159. p. 352. 1876.

3) E. Warburg, Berichte d. naturw. Ges. zu Freiburg im Breisgau. 7. 1880.

und liegt die kleine Differenz ausserhalb der Genauigkeit der Methode. Ein weiterer Versuch wurde in folgender Weise angestellt. Das Zusatzgewicht war durch einen feinen Seidenfaden mit dem Hauptgewicht verbunden. Nachdem der Draht einer permanenten Torsion unterworfen, die Winkel abgelesen waren, wurde der Seidenfaden abgebrannt. Der Ausschlag im Fernrohr ging um einige Zehntel Millimeter zurück. Die Nulllage war dieselbe, wie vor dem Versuch. Die eingetretene Verkürzung des Drahtes kann wie vorher die Ursache der Verschiebung sein; jedenfalls konnte mittelst dieser Methode ein Einfluss der Belastung nicht constatirt werden.

Phys. Inst. der Univ. Tübingen, Juli 1890.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLI.

*I. Die Energie der Wogen und des Windes;
von H. von Helmholtz.*

(Aus den Sitzungsber. der phys.-math. Cl. d. K. preuss. Acad. d. Wiss.
zu Berlin vom 17. Juli 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In meiner Mittheilung an die Academie vom 25. Juli 1889 habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass eine ebene Wasserfläche, über die ein gleichmässiger Wind hinfährt, sich in einem Zustande labilen Gleichgewichts befindet, und dass die Entstehung von Wasserrücken wesentlich diesem Umstande zuzuschreiben ist. Ebenda habe ich hervorgehoben, dass der gleiche Vorgang sich auch an der Grenze verschiedenen schwerer und aneinander entlang gleitender Luftschichten wiederholen muss, hier aber viel grössere Dimensionen annehmen könne, und ohne Zweifel bei den unregelmässig eintretenden meteorologischen Erscheinungen eine wesentliche ursächliche Bedeutung hat.

Die Wichtigkeit dieser Vorgänge hat mich veranlasst die Verhältnisse der Energie und ihre Vertheilung zwischen Luft und Wasser noch eingehender zu untersuchen, zunächst allerdings immer noch in der Beschränkung auf stationäre Wellen, bei denen die Bewegungen der Wassertheilchen nur parallel einer senkrechten Ebene, in der die Coordinaten x vertical, die y horizontal verlaufen, vor sich gehen. Da wir aber auch dieses beschränktere Problem zunächst nur durch Herstellung convergenter Reihen lösen können, deren höhere Glieder zwar an Grösse schnell abnehmen, aber ziemlich verwickelte Form darbieten: so bleiben Schlüsse, die man nur aus der Kenntniss der ersten grössten Glieder solcher Reihen gezogen hat, nothwendig immer beschränkt auf

Wellen von geringen Höhen, und lassen die Richtigkeit mancher wichtiger Verallgemeinerungen zweifelhaft erscheinen.

Mehrere dieser Schwierigkeiten haben sich umgehen lassen dadurch, dass es mir gelang die Gesetze der stationären geradlinigen Wellen auf ein Minimalproblem zurückzuführen, in welchem die potentielle und actuelle Energie der bewegten Flüssigkeiten die zu variirenden Grössen bilden. Aus diesem Variationsproblem lassen sich allgemeingültig mehrere Schlüsse über das Abnehmen und Zunehmen der Energie und die Unterschiede stabilen und labilen Gleichgewichts der Wasseroberfläche herleiten.

In theoretischer Beziehung trat hierbei eine einigermaassen neue Aufgabe ein, insofern es sich um den Unterschied stabilen und labilen Gleichgewichts nicht mehr von ruhenden, sondern von dauernd bewegten, aber in stationärer Bewegung begriffenen Massen handelte. Zwar sind schon einige Beispiele dieses Unterschiedes gelegentlich behandelt worden, wie bei der Rotation eines festen Körpers um die Axe des grössten oder kleinsten Trägheitsmomentes, und bei der Rotation eines flüssigen schweren Ellipsoides. Aber ein allgemeines Princip, wie es für ruhende Körper in der Forderung gegeben ist, dass das stabile Gleichgewicht ein Minimum der potentiellen Energie erfordert, ist für bewegte Systeme noch nicht aufgestellt worden.

Die folgenden Untersuchungen führen auf solche Formen, die übrigens auch als Verallgemeinerungen derjenigen Sätze angesehen werden können, die ich aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen von Lagrange in ihrer Anwendung auf die Bewegungen „polycyklischer“¹⁾ Systeme hergeleitet habe.

§ 1.

Der Minimalsatz für stationäre Wellen bei constant bleibenden Strömungsmengen.

Ich stelle wieder, wie in meiner vorjährigen Arbeit die Geschwindigkeitscomponenten u, v der Wassertheilchen während einer wirbelfreien Bewegung durch die Gleichungen dar:

$$(1) \quad u = - \frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y}.$$

1) Kronecker u. Weyerstrass, Journ. für Mathem. 97. p. 118. 1884.

Ich setze wieder, so weit nicht ausnahmsweise das Gegentheil ausdrücklich ausgesprochen wird, voraus, dass das Coordinatensystem der x, y als ruhend gegen die Wellen genommen wird, x vertical, (der Regel nach aufwärts positiv), y horizontal. Auf diese Coordinaten bezogen ruht also die Wellenfläche, während die beiden Flüssigkeiten an ihr stationär entlang strömen. Die Wellencurve wird als periodisch angesehen von der Wellenlänge λ . Andererseits wird die strömende Flüssigkeit begrenzt gedacht durch zwei Horizontalebene, deren Gleichungen sind:

$$(1_a) \quad x = H_1 \quad \text{und} \quad x = -H_2.$$

Dem entsprechend bezeichne ich auch die übrigen Grössen, die sich auf diejenige Flüssigkeit beziehen, die auf der Seite der positiven x liegt, mit dem Index 1, die auf der Seite der negativen x dagegen mit dem Index 2.

Die Wellenlinie und diese beiden horizontalen Grenzlinien müssen Stromlinien sein, d. h. in ihrer ganzen Länge constante Werthe von ψ haben. Da jede der Functionen ψ eine willkürliche additive Constante enthalten kann, lässt sich an einer der Stromlinien der Werth beider ψ willkürlich wählen. Ich setze fest, dass er an der Wellenlinie, wo:

$$x = \bar{x}$$

sei, den Werth habe:

$$(1_b) \quad \bar{\psi} = 0.$$

Dagegen an der Grenzlinie:

$$x = H_1 \quad \text{sei} \quad \psi_1 = p_1, \quad (1_c)$$

und für:

$$x = -H_2 \quad \text{sei} \quad \psi_2 = p_2. \quad (1_d)$$

Die Grössen p_1 und p_2 geben dann bekanntlich das Volumen der betreffenden Flüssigkeit an, welches in der Zeiteinheit jeden Querschnitt zwischen der Wellenfläche $\psi_1 = \psi_2 = 0$ einerseits und der oberen oder unteren Grenzfläche andererseits in der Zeiteinheit durchströmt. Es sind dies die Grössen, die ich oben als *Strömungsmengen* bezeichnet habe. Bei der Variation werden in diesem Paragraphen also p_1 und p_2 als unveränderlich angesehen.

Als Nullpunkt für die x soll diejenige Höhe festgehalten werden, in welcher die Grenzfläche der beiden vorhandenen

Flüssigkeitsmengen im Ruhezustande liegen würde, was durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$(1_e) \quad \int_{y_0}^{y_0+\lambda} x \cdot dy = 0,$$

d. h. $x = 0$ ist diejenige Ebene, über die ebensoviel Wasser gehoben, als darunter gesenkt ist.

Schliesslich ist der Raum, innerhalb dessen die der Variation zu unterwerfenden Grössen liegen, noch durch zwei Verticalebenen zu begrenzen, die um eine Wellenlänge voneinander abstehen. Da die Bewegungen nach der Wellenlänge λ periodisch sein sollen, müssen an der rechten, wie an der linken Verticalfläche die Geschwindigkeiten:

$$\frac{\partial \psi_r}{\partial x} = \frac{\partial \psi_l}{\partial x}$$

gleich sein, daher auch für gleiche Werthe der x :

$$(1_f) \quad \psi_r = \psi_l, \quad \text{und} \quad (1_g) \quad \frac{\partial \psi_r}{\partial y} = \frac{\partial \psi_l}{\partial y}.$$

Nach (1) kann letztere Gleichung auch geschrieben werden:

$$\frac{\partial \varphi_r}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_l}{\partial x}, \quad \text{oder} \quad (1_h) \quad \varphi_r - \varphi_l = \text{Const.}$$

Zunächst ist bekannt, dass die Gleichungen (1) ihre Lösung finden, wenn $(\psi + \varphi_i)$ als eine Function von $(x + y_i)$ dargestellt werden kann, welche innerhalb des von der betreffenden Flüssigkeit gefüllten Gebietes keine Discontinuitäten und keine unendlichen Werthe zeigt.

Wenn die Form der Wellenlinie gegeben ist, sind bekanntlich die Werthe der beiden Functionen ψ durch die angegebenen Grenzbedingungen (1_b) bis (1_g) vollständig bestimmt, und zwar werden dabei die beiden Integrale, welche mit der halben Dichtigkeit der betreffenden Flüssigkeit multiplicirt die lebendigen Kräfte ergeben, nämlich:

$$(2) \quad \frac{2L_1}{s_1} = \iint \left[\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial y} \right)^2 \right] \cdot dS_1 \quad \text{und}$$

$$(2_a) \quad \frac{2L_2}{s_2} = \iint \left[\left(\frac{\partial \psi_2}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial y} \right)^2 \right] \cdot dS_2$$

absolute Minima für die unter den angegebenen Umständen möglichen Variationen der Functionen ψ_1 und ψ_2 , wenn dabei die Werthe p_1 und p_2 als unveränderlich betrachtet werden.

Dagegen ist die Form der Wellenlinie durch die bisher besprochenen Bedingungen noch nicht bestimmt, als in so weit, dass sie periodisch nach der Periode λ sein soll. Man kann aber die Form dieser Grenzlinie der physikalischen Bedingung entsprechend, dass der Druck auf ihren beiden Seiten gleich gross sei, dadurch bestimmen, dass man verlangt, die Variation der Differenz zwischen der potentiellen Energie Φ und der lebendigen Kraft $L = L_1 + L_2$, solle verschwinden:

$$(2_b) \quad \delta[\Phi - L] = 0.$$

Die potentielle Energie ist bedingt durch die ungleiche Erhebung der verschiedenen Theile der Oberfläche der schwereren Flüssigkeit über die Niveaufläche $x = 0$. Ihr Betrag ergibt sich leicht als gegeben durch die Gleichung:

$$(2_c) \quad \Phi = \frac{1}{2} g (s_2 - s_1) \int \bar{x}^2. dy.$$

Ist s_2 die dichtere Flüssigkeit, so müssen die positiven x , wie schon bemerkt, als senkrecht steigend und g als eine positive Grösse genommen werden.

Wenn das Längenelement ds der Grenzlinie der beiden Flüssigkeiten um die verschwindend kleine Breite δN normal zu seiner Richtung nach oben verschoben wird, ergibt sich die Variation:

$$(2_d) \quad \delta \Phi = g (s_2 - s_1) \int x \delta N. ds.$$

Die Variation von L kann man in zwei Schritten ausführen. Im *ersten* denkt man die Grenzlinie verschoben in der angegebenen Weise, und lässt zunächst die beiden Functionen ψ_1 und ψ_2 in jedem Raumpunkte unverändert, wobei man aber auf der Seite, wo Raum durch die Verschiebung des ds gewonnen wird, diesen gewonnenen Streifen nunmehr mit der continuirlichen Fortsetzung des ψ dieser Seite ausgefüllt denkt, und zwar so, dass die Gleichung $\Delta \psi = 0$ dort erfüllt bleibt. Diese Fortsetzung der in den Streifen einrückenden Function ψ ist bekanntlich immer nur in einer Weise möglich, ohne Discontinuitäten zu bilden. Nur wenn in der früheren Grenze schon ein Verzweigungspunkt der betreffenden Function ψ liegt, also namentlich, wenn die Grenzlinie eine scharfe Ecke bildet, ist eine continuirliche Fortsetzung derselben

ausgeschlossen. Die besondere physikalische Bedeutung eines solchen Falles werden wir später zu besprechen haben.

Durch diesen ersten Schritt in der Variation erhalten wir:

$$\delta' L = \frac{1}{2} \int \left[s_2 \cdot \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \right)^2 - s_1 \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \right)^2 \right] \cdot ds \cdot \delta N.$$

Nun sind aber die Werthe des ψ_1 und ψ_2 an der neuen Grenze nicht mehr Null, sondern es ist annähernd daselbst:

$$\psi_1 = \frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \cdot \delta N, \quad \psi_2 = - \frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \cdot \delta N,$$

und um sie wieder zu Null zu machen, muss also ein *zweiter Schritt* in der Variation ausgeführt werden, wobei die Functionen ψ so variirt werden, dass sie nunmehr an den neuen Grenzen den Werth Null erhalten.

Da nach den allgemeinen Gesetzen der Potentialfunctionen:

$$\delta'' L = -s_1 \int \frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \cdot \delta \psi_1 \cdot ds - s_2 \int \frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \cdot \delta \psi_2 \cdot ds,$$

so wird, wenn man:

$$\delta \psi_1 = - \frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \delta N, \quad \delta \psi_2 = + \frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \delta N$$

setzt, wie in unserem Falle verlangt wird, der schliessliche Werth:

$$(2c) \quad \delta L = \delta' L + \delta'' L = - \frac{1}{2} \int \left[s_2 \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \right)^2 - s_1 \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \right)^2 \right] ds \cdot \delta N.$$

Da endlich bei der Variation das Volumen jeder der beiden Flüssigkeiten unverändert bleiben muss, so wird noch gefordert:

$$(2d) \quad \int \delta N \cdot ds = 0.$$

Daraus ergibt sich die Variation:

$$(2e) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \{ \Psi - L \} &= - \int ds \cdot \delta N \left\{ g(s_1 - s_2) \bar{x} + \frac{s_1}{2} \cdot \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial N_1} \right)^2 - \frac{s_2}{2} \cdot \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial N_2} \right)^2 + c \right\} \\ &= - \int ds \cdot \delta N \cdot [p_2 - p_1]. \end{aligned} \right.$$

Hierin bezeichnen p_2 und p_1 den Flüssigkeitsdruck an der unteren, beziehlich oberen Seite der Grenzfläche, wie sie sich aus Euler's hydrostatischen Gleichungen ergeben. Da p_2 und p_1 willkürliche additive Constanten enthalten, kann c wegfallen.

Wenn also die Gl. (2_b) erfüllt wird, d. h. wenn:

$$\delta\{\Phi - L\} = 0$$

werden soll, so muss längs der Grenzfläche sein:

$$p_2 = p_1,$$

welches die Bedingung der stationären Oberfläche ist.

Stabilität der stationären Bewegung.

Für eine Form der Oberfläche, welche einer stationären nahe liegt, und die also noch Unterschiede des Druckes zeigt, ergiebt sich hierbei, dass eine solche, wenn sie den Unterschieden des Druckes folgt, also eine positive Verschiebung δN erleidet, wo $p_2 > p_1$, auch die Grösse $(\Phi - L)$ verringern, sich also einem nahegelegenen Minimum von $(\Phi - L)$ nähern, von einem nahe gelegenen Maximum derselben Grösse dagegen entfernen muss.

Die hydrodynamischen Gleichungen zeigen dann in der That, dass die Druckgleichheit in solchem Falle nur durch Beschleunigungen hergestellt werden kann, die in der Richtung vom stärkeren zum schwächeren Druck eintreten, und die stationäre Bewegung stören müssen.

Es wird also *stabiles Gleichgewicht* einer stationären Wellenform bei den möglichen Variationen einer solchen Form einem Minimum der Grösse $(\Phi - L)$ entsprechen müssen, wie bei den polycyklischen Systemen bei constanter Geschwindigkeit ihrer cyklischen Bewegungen. Wenn dagegen dieselbe Grösse bei einer anderen Curvengestalt zu einem Maximum oder Sattelwerthe wird, ist die Bedingung der Gleichheit des Druckes beiderseits der Grenzfläche allerdings augenblicklich erfüllt; aber einzelne oder alle kleinsten Störungen der Gleichgewichtsgestalt werden anwachsen müssen; das Gleichgewicht wird *labil* werden, was sich bei wirklichen Wasserwellen im Schäumen und Branden der Wellenkämme zu erkennen gibt.

Indessen ist dabei zu bemerken, dass diese Sätze nur gelten, wenn die Functionen L_1 und L_2 im Inneren der Räume, für die sie gelten, schon ihren Grenzbedingungen gemäss als Minima bestimmt sind und für jede geänderte Form der Grenzlinie dieser Bedingung gemäss abgeändert werden.

Die Function Φ ist unter den gemachten Annahmen jedenfalls positiv und endlich, da nur eine endliche Menge von Flüssigkeit vorhanden ist, die um die endliche Höhe H_1 gehoben werden kann. L ist ebenfalls nothwendig positiv, kann aber $+\infty$ werden, da die Wellenberge sich der oberen, die Wellenthäler sich der unteren Grenzfläche würden nähern können, und der gesammte constant bleibende Flüssigkeitsstrom dann durch unendlich enge Spalten mit unendlicher Geschwindigkeit gepresst werden müsste.

Die Grösse $(\Phi - L)$ wird also bei ebener Grenzfläche, wo $\Phi = 0$ ist, einen positiven Werth haben müssen und kann bei steigender Wellenhöhe negativ unendlich werden. Ob zwischen diesen Grenzen ein Minimum eintritt, und bei welchen Werthen der p dies geschieht, kann nur durch Untersuchung der einzelnen Wellenformen entschieden werden. Ein Sattelwerth ist jedenfalls bei ebener Oberfläche gegeben.

Nur lässt sich schon erkennen, dass, wenn ein vollkommenes Minimum existirt, ein Uebergang von diesem zu den unendlichen negativen Werthen des $(\Phi - L)$ führen muss, welcher zuerst mit steigenden Werthen beginnt und dann wieder fällt. Es wird dann einen niedrigsten Werth der Uebergangsstelle zwischen steigenden und fallenden Werthen geben müssen, der einem Maximo-Minimum der Grösse $(\Phi - L)$ entspricht, also auch einer stationären Wellenform, aber einer solchen von labilem Gleichgewicht, die an der Grenze des Brandens ist.

Existirt ein solches Minimum, so muss daselbst bei Variationen in der Form der Wellen, welche Φ steigen machen, L um ebensoviel steigen. Ebenso auf dem Sattel, wenn wir den Wellenformen folgen, die die Thallinie bilden. Vergrössern wir aber die Werthe von p_1 und p_2 , d. h. vergrössern wir die Windstärke und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen gegen das Wasser, so werden die Differentialquotienten von L an beiden Stellen grösser, und die beiden Grenzwerte werden sich einander nähern müssen, schliesslich ineinander übergehen, womit das absolute Minimum aufhört zu existiren und das Gleichgewicht labil wird. Daraus ist zu schliessen, dass bei steigenden Strömungen stationäre Wellen gegebener Wellenlänge schliesslich unmöglich werden müssen.

Nothwendigkeit der Brandung bei zu grossen Strömungen.

Dass für grosse Werthe der p_1 und p_2 , die über ein bestimmtes Maass hinausgehen, keine Minima der Function $(\Phi - L)$ bei constantem endlichen Werthe der Wellenlänge mehr möglich sind, lässt sich auch, wie folgt, erkennen. Man berechne die Werthe von L_1 und L_2 unter der Annahme $p_1 = p_2 = 1$ für eine beliebig gewählte Wellenform, und suche alsdann für einen beliebig gewählten Werth von $\delta\Phi$ diejenigen beiden Variationen der Curve, welche die eine δL_1 , die andere δL_2 zu einem Maximum macht.

Unter den möglichen Variationen der Wellenform, welche positive Werthe des $\delta\Phi$ ergeben, sind auch diejenigen, bei denen die Gipfel der Wellenberge gesteigert, die Thäler gesenkt werden. Da die obere Flüssigkeit über den Bergen den grössten, über den Thälern den kleinsten Querschnitt hat, so muss über den Bergen grössere Stromgeschwindigkeit herrschen, als über den Thälern, d. h. die Werthe der $\partial\psi_1/\partial N_1$ müssen an den Berggipfeln absolut grösser sein, als in den Thälern. Daraus folgt nach Gleichung (2₆), dass, wenn wir die Berge erhöhen und die Thäler vertiefen, wir nicht blos positive Werthe des $\delta\Phi$, sondern auch positive der beiden δL erhalten. Folglich ist der gesuchte maximale Werth der beiden Grössen δL_1 und δL_2 , der zu dem vorgeschriebenen positiven Werthe des $\delta\Phi$ gehört, nothwendig ein positiver Werth, und zwar ist bei endlicher Höhe der Wellen das Verhältniss $\delta\Phi:\delta L_1$ wie $\delta\Phi:\delta L_2$ nothwendigerweise endlich.

Bezeichnen wir nun mit α einen ächten Bruch, und denken wir nunmehr die Variation für L_1 im Betrage α ausgeführt, wie es der Variation $\alpha \cdot \delta\Phi$ entsprechen würde. Die Variation δL_2 dagegen werde im Betrage $(1 - \alpha)$ ausgeführt. Dann ist die gesammte Variation für Φ :

$$\begin{aligned}\delta\Phi &= [\alpha + (1 - \alpha)] \delta\Phi, \\ \delta L &= \alpha \cdot \delta L_1 + (1 - \alpha) \cdot \delta L_2.\end{aligned}$$

Ist nun $\delta L_1 > \delta L_2$, so erhalten wir die grösste Variation von δL , wenn wir $\alpha = 1$ machen; im entgegengesetzten Falle dagegen würden wir $\alpha = 0$ zu machen haben. Dann erreicht δL den grössten Werth, den es bei dem gegebenen

Werthe von $\delta\Phi$ bei der gewählten Wellenform überhaupt haben kann.

Wenn der grösste positive Werth des δL kleiner als $\delta\Phi$ ist, so würde man jedenfalls für p_1^2 einen Werth finden können, der

$$p_1^2 \delta L > \delta\Phi$$

machte, und also die Variation $\delta(\Phi - L)$ für wenigstens eine Art der Formänderung negativ, was sie für eine Minimalform nicht sein darf.

Da Φ immer endlich bleibt, kann man auch immer endliche Variationen seiner Grösse vollziehen, die von der Grössenordnung der Verschiebung δN der Linienelemente ds sind, und die letzteren ergeben auch immer endliche Variationen der L_1 und L_2 , wenigstens bei endlichen Geschwindigkeiten der Strömung längs der Fläche.

Unendliche Geschwindigkeiten würden nur an vorspringenden Ecken der Wellenlinie vorkommen können, und wenn dort Strömung ist, unendlichen negativen Druck ergeben, d. h. Brandung. Nur wenn keine relative Bewegung der Wellen gegen das Medium vorhanden ist, in welches die Kanten hineinragen (wenn der Wind genau so schnell wie die Wellen geht), können solche Ecken bestehen.

Diese letzteren Fälle, die an der Grenze des Brandens liegen, ausgenommen, werden wir also für alle continuirlich gekrümmten Wellenformen für jedes $\delta\Phi$ stets ein Maximum des δL von derselben Grössenordnung haben. Und wenn wir den kleinsten Werth dieses Verhältnisses $\delta L/\delta\Phi$ aufsuchen und ein p^2 suchen, welches grösser als der grösste so gewonnene Werth von $\delta\Phi/\delta L$ ist, so wird für die dadurch gegebene Stromstärke überhaupt die Möglichkeit stationärer Wellenbildung von der vorgeschriebenen Wellenlänge λ ausgeschlossen.

Stationäre Wellen von vorgeschriebener Wellenlänge sind also nur für Werthe der Strömungsgeschwindigkeiten p_1^2 und p_2^2 möglich, die unterhalb gewisser Grenzen liegen.

Andererseits zeigt dieselbe Betrachtung weiter, dass Verkleinerung der Werthe von p_1^2 und p_2^2 nothwendig auch grössere δL_1 und δL_2 gegen $\delta\Phi$ wird verschwinden machen. Dann können Variationen von $\delta\Phi$ durch entgegengesetzte

gleicher Grössenordnung von L nicht mehr aufgehoben werden, und dann könnte höchstens nur noch der eine Grenzwert, der ebener Oberfläche entspricht, bestehen. Die Grenze für die kleinsten zulässigen Werthe der p_1 und p_2 ergibt sich schon aus den bisher angestellten Untersuchungen¹⁾:

$$\frac{2\pi s_1 p_1^2}{H_1^2} + \frac{2\pi s_2 p_2^2}{H_2^2} = g \cdot \lambda (s_1 - s_2).$$

Somit ist das Gebiet der Werthe $(p_1)^2$ und $(p_2)^2$, welches stationäre Wellen von der Wellenlänge λ zulässt, auch in Richtung der kleineren Werthe hin beschränkt.

Zu beachten ist, dass die Grösse p_2 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen gegen das Wasser bestimmt, p_1 dagegen die Geschwindigkeit des Windes relativ zu den Wellen. Jede einzelne von ihnen kann klein werden, wenn die andere hinreichend gross ist.

§ 2.

Der Minimalsatz für stationäre Wogen bei constant gehaltenem Geschwindigkeitspotential.

Den Werth für die lebendige Kraft, wie er in Gleichung (2) gegeben ist, können wir durch partielle Integration umbilden:

$$L_1 = \frac{s_1}{2} \int p_1 \cdot \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \cdot dy,$$

worin sich das Integral nur auf die obere horizontale Grenzlinie bezieht. Die Theile des Integrals für die anderen Grenzen des Raumes S_1 fallen alle fort. Da nun nach Gleichungen (1):

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial y},$$

so ergibt sich: $L_1 = \frac{s_1}{2} p_1 \int \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} \cdot dy.$

Oder indem wir den von x unabhängigen Werth der Differenz

$$\varphi_{y+\lambda} - \varphi_y = f$$

setzen, erhalten wir

$$(3) \quad L_1 = \frac{s_1}{2} p_1 \cdot f_1, \quad \text{und ebenso:} \quad (3_a) \quad L_2 = -\frac{s_2}{2} \cdot p_2 \cdot f_2.$$

1) Ich bin seitdem darauf aufmerksam gemacht worden, dass schon Sir W. Thomson diese Gleichung erster Annäherung mit Berücksichtigung der Windstärke gegeben hat. Phil. Mag. (4) 40. p. 362. 1871, wo übrigens auch der Einfluss der Capillarität berücksichtigt ist.

Die Grössen p und f sind voneinander abhängig, sobald die Gestalt des Raumes gegeben ist, an dessen Grenzen sie gelten sollen, sodass wir setzen können:

$$p = f \cdot \mathfrak{R},$$

wo $\mathfrak{R}$ einen Werth bezeichnet, der nur von der Grösse und Form des Raumes abhängt. Daraus ergibt sich:

$$(3_b) \quad L = \frac{s}{2} p \cdot f = \frac{s}{2} f^2 \mathfrak{R} = \frac{s}{2} \frac{p^2}{\mathfrak{R}}.$$

Wenn also $\mathfrak{R}$ eine Aenderung $\delta \mathfrak{R}$ erleidet, so wird, wenn f unverändert bleibt:

$$\delta L = \frac{s}{2} \cdot f^2 \cdot \delta \mathfrak{R}, \quad \delta f = 0;$$

dagegen, wenn p unverändert bleibt:

$$\delta L = \frac{s}{2} \frac{p^2 \cdot \delta \mathfrak{R}}{\mathfrak{R}^2} = - \frac{s}{2} f^2 \cdot \delta \mathfrak{R}, \quad \delta p = 0.$$

Beide Variationen haben also gleichen Werth bei entgegengesetztem Vorzeichen. Wir können demnach die Variationsform des stationären Zustandes, wo die Variation des δL aus einer solchen der Raumform hergeleitet ist:

$$\delta \Phi - \delta L = 0, \quad \delta p_1 = \delta p_2 = 0$$

auch schreiben:

$$\delta \Phi + \delta L = 0, \quad \delta f_1 = \delta f_2 = 0.$$

Die Grössen f haben nach ihrer Definition bekanntlich den Werth:

$$f = \int_{x, y}^{x, y + \lambda} (u \cdot dx + v \cdot dy),$$

dies Integral genommen für irgend einen Werth, der von dem Punkte x, y zu dem Punkte $x, y + \lambda$ führt. Wenn wir für diesen Weg die Stromlinie $\psi = \text{const.}$ wählen, so bezeichnet er auch einen Weg, in welchem eine Reihe materieller Wassertheilchen fortfliessen. Der Werth des Integrals f_1 , berechnet für eine solche Reihe derselben fortfliessenden materiellen Theilchen, bleibt bekanntlich ungeändert, wenn keine Verschiedenheiten der Summe des Drucks und des Potentials der äusseren Kräfte zwischen Anfang und Ende der Reihe bestehen und keine Reibung mitwirkt, welche Bewegungen auch sonst in der Flüssigkeit vor sich gehen mögen. Es ist diejenige Summe, die auch bei der Wirbel-

bewegung in jedem geschlossenen Ringe von materiellen Theilchen ungeändert bleibt. Wir können also $s_1 f_1$ und $s_2 f_2$ für die Flüssigkeitsbewegungen als die ohne Einwirkung direct beschleunigender Kräfte unveränderlich bleibenden *Bewegungsmomente* betrachten, während die Strömungsgrössen p_1 und p_2 dadurch die Bedeutung der Geschwindigkeiten erhalten. Dann sind die beiden gefundenen Variationsprobleme vollkommen analog den von mir in der Theorie der polycyklischen Systeme entwickelten Sätzen, dass:

$$(3_e) \quad \delta(\Phi - L) = - \sum [P_a \cdot \delta p_a], \\ \delta q_a = 0,$$

wenn die Geschwindigkeiten q_a der cyklischen Bewegungen constant gehalten werden. Darin sind p_a die veränderlichen Coordinaten und P_a die auf ihre Vergrösserung hinwirkenden Kräfte. Stabiles Gleichgewicht entspricht, wie leicht zu sehen, einem Minimum des $(\Phi - L)$.

Andererseits, wenn man die Bewegungsmomente $\partial L / \partial q_a$ constant hält, ist

$$(3_f) \quad \delta[\Phi + L] = - \sum [P_a \cdot \delta p_a], \\ \delta \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) = 0.$$

Auch hier erfordert stabiles Gleichgewicht ein Minimum der Grösse $(\Phi + L)$, d. h. der gesammten Energie des Körpers.

Der obigen Gleichung (3_e) für polycyklische Systeme entspricht durchaus die Gleichung (2_g), nur dass darin die Anzahl der veränderlichen Coordinaten δN der Oberflächenelemente ds unendlich gross ist, und die Kraft, welche statt der P_a eintritt, nämlich der Flüssigkeitsdruck, eine continuirliche Function der y ist. Daher das Integral statt der Summe.

Dass auch in der Theorie der Wellen das stabile Gleichgewicht dem Minimum der Energie bei festgehaltenem Werthe des f entspricht, bestätigt sich, wenn man an den Einfluss der Reibung denkt, die ein gestörtes stabiles Gleichgewicht wieder herstellen kann, nicht aber ein labiles. Reibung vermindert immer den vorhandenen Energievorrath. Sie kann also ein gestörtes Minimum der Energie wiederherstellen, aber die Abweichung von einem Maximum nicht.

§ 3.

Minimalform für unendliche Dicke der Schichten.

Im Folgenden wollen wir die beiden Flüssigkeitsschichten, an deren Grenzfläche sich die Wellen bilden, als sehr dick in verticaler Richtung betrachten, also die Werthe H_1 und H_2 als sehr gross, beziehlich über alle Grenzen in das Unendliche wachsend ansehen, um die Theorie der Wellen von denjenigen Verwickelungen zu befreien, die durch den Einfluss der oberen und unteren begrenzenden Horizontalflächen hervorgebracht werden.

Unter diesen Umständen entfernt sich die Bewegung an diesen beiden weit entfernten begrenzenden Horizontalflächen nicht mehr merklich von einer geradlinigen von gleichmässiger Geschwindigkeit. An der Fläche H_1 setzen wir diese gleich a_1 , an der H_2 gleich $(-a_2)$, indem wir der letzteren die entgegengesetzte Richtung zuertheilen, wie sie ihr in den normalen Fällen, wo der Wind den Wellen voranläuft, zukommen pflegt.

Dann ist zunächst:

$$+ \mathfrak{f}_1 = a_1 \cdot \lambda, \quad - \mathfrak{f}_2 = a_2 \cdot \lambda,$$

und in den höheren Schichten der Flüssigkeit:

$$\psi_1 + \varphi_1 i = + a_1 (x + yi) + h_1,$$

worin h_1 eine durch Gl. (1₀) zu bestimmende Constante ist. Ebenso:

$$\psi_2 + \varphi_2 i = - a_2 (x + yi) + h_2.$$

Bei ebener Grenzfläche, wenn für diese, wie oben festgesetzt ist, $\psi_1 = \psi_2 = 0$ sein soll, und auch $x = 0$, werden h_1 und h_2 beide gleich Null, und die lebendige Kraft in diesem Falle:

$$L_1' = \frac{\rho_1}{2} \mathfrak{p}_1 \cdot \mathfrak{f}_1 = \frac{\rho_1}{2} a_1^2 H_1 \lambda, \quad L_2^1 = - \frac{\rho_2}{2} \mathfrak{p}_2 \mathfrak{f}_2 = \frac{\rho_2}{2} a_2^2 H_2 \lambda.$$

Wenn dagegen Wogen entstanden sind, ist L_1 bei festgehaltenem Werthe von a_1 , und daher auch von $\mathfrak{f}_1$ kleiner, da, wie wir gesehen haben, dann bei Steigerung der Wellenhöhe ein negativer Werth des δL_1 eintritt. Wir können also unter diesen Umständen setzen:

$$(4) \quad L_1 = \frac{\rho_1}{2} a_1^2 (H_1 - r_1) \cdot \lambda.$$

worin r_1 ein positiver Werth ist, der von der Form und Höhe der Wellen, aber nicht von H_1 abhängt. Denken wir nämlich das H_1 vergrößert um DH_1 und das L_1 dem entsprechend um DL_1 , so ist in dem dem Felde zugesetzten Streifen die Geschwindigkeit überall gleich a_1 und also:

$$DL_1 = \frac{s_1}{2} a_1^2 \cdot DH_1, \quad L_1 + DL_1 = \frac{s_1}{2} a_1^2 [(H_1 + DH_1) - r_1] \cdot \lambda.$$

Es gilt also derselbe Werth von r_1 auch für die grössere Höhe, unabhängig von dem Werthe des DH_1 .

Die Formel (4) ergibt unmittelbar:

$$(4_a) \quad p_1 = -f_1 (H_1 - r_1).$$

Verglichen mit galvanischen Verhältnissen, misst p_1 die Gesamtströmung (Intensität des Stromes), f_1 den Potentialunterschied an den Seitenflächen, demnach $(H_1 - r_1)$ die Leitungsfähigkeit, die dem Querschnitt proportional ist. Es entspricht also r_1 derjenigen constanten Verminderung des Querschnittes, welche die Strömung ebenso stark herabsetzen würde, wie die ungleichmässige Eindämmung durch die Wellen.

Die Minimalformel bei constant gehaltenem a_1 und a_2 ergibt, da λ , H_1 und H_2 unverändert bleiben:

$$(4_b) \quad \delta(\Phi + L) = \delta\Phi - \frac{s_1}{2} a_1^2 \delta r_1 - \frac{s_2}{2} a_2^2 \delta r_2 = 0.$$

Die andere, in der die a zu ersetzen sind durch:

$$a = \frac{p}{H - r},$$

$$\delta(\Phi - L) = \delta\Phi - \frac{s_1}{2} p_1^2 \frac{\delta r_1}{(H_1 - r_1)^2} - \frac{s_2}{2} p_2^2 \frac{\delta r_2}{(H_2 - r_2)^2},$$

fällt mit der erst gefundenen vollständig zusammen.

Die Grössen r_1 und r_2 hängen nur von der Wellenform ab, und ergeben sich meist durch einfache Rechnungen, sobald man die Form der Functionen ψ_1 und ψ_2 gefunden hat.

Fortführung der oberflächlichen Schichten.

Die Strömungsgrösse p_1 und p_2 der beiden Flüssigkeiten ist nicht mehr dieselbe, wie sie bei den gleichen Werthen der Geschwindigkeiten a_1 und a_2 über ebener Wasseroberfläche sein würde, sondern sie ist im oberen Medium um $r_1 a_1$ kleiner

als vorher, im unteren um $r_2 a_2$. Denken wir uns nun auf beiden Seiten die Geschwindigkeit $-a_3$ hinzugesetzt, sodass das untere Medium zur Ruhe kommt, die Wellen aber mit der Geschwindigkeit $-a_2$ fortlaufen, so fällt unter ebener Grenzfläche daselbst jede Bewegung fort; aber unter der wogenden Fläche tritt ein Gesamtstrom auf von der Grösse $-a_2 r_2$, und dafür geht der Wind im oberen Raume nicht durchweg mit der Geschwindigkeit $(a_1 + a_2)$, sondern nahe über der wogenden Fläche tritt eine Verminderung der Strömung der Luft im Betrage von $a_1 r_1$ statt.

Diese beiden Ströme bedingen nun, dass die Masse der Luft und des Wassers zusammengenommen ein anderes Bewegungsmoment in horizontaler Richtung haben, als wenn sie mit den gleichen Geschwindigkeiten a_1 und a_2 über ebener Grenzfläche flossen, und zwar beträgt diese Differenz M des Bewegungsmomentes (in Richtung des Windes als positiv gerechnet):

$$(5) \quad M = s_2 a_2 r_2 - s_1 a_1 r_1.$$

Gleich Null würde dies nur sein können, wenn:

$$(5_a) \quad s_2 a_2 r_2 = s_1 a_1 r_1$$

wäre, oder indem wir die Windgeschwindigkeit w einführen:

$$(5_b) \quad w = a_1 + a_2,$$

würde die Gl. (5_a) werden:

$$\frac{s_2 r_2 w}{s_1 r_1 + s_2 r_2} = a_1, \quad \frac{s_1 r_1 w}{s_1 r_1 + s_2 r_2} = a_2.$$

Da nun r_1 und r_2 für die gewöhnlich vorkommenden Wellen wenig unterschiedene Werthe haben, wie uns die späteren Rechnungen zeigen werden, und für Luft und Wasser:

$$s_1 : s_2 = 1 : 773,4$$

ist, so würde diese Bedingung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen gegen Wasser a_2 annähernd ergeben:

$$a_2 = \frac{w}{774,4}.$$

Für niedrige Wellen ergibt Gl. (I) p. 775 meines vorjährigen Aufsatzes (unter Vernachlässigung der kleinen Grössen τ und ρ):

$$s_1 a_1^2 + s_2 a_2^2 = g \cdot \lambda \frac{(s_2 - s_1)}{2\pi}.$$

Setzen wir $w=10$ m, was einem ziemlich kräftigen Winde entspricht, so ergibt sich für niedrige Wellen von unverändertem Bewegungsmoment:

$$a_1 = 9,98709 \text{ m}, \quad a_2 = 0,01291 \text{ m}, \quad \lambda = 0,082782 \text{ m}.$$

Diese Wellen von nur 8 cm Länge würden offenbar nur den ersten Kräuselungen der Oberfläche entsprechen können, die ein starker, diese treffender Wind augenblicklich erregt. Erst dadurch, dass derselbe Wind lange über diese erst erregten Wellen hinbläst, und ihnen einen Theil des Bewegungsmomentes langer Luftstrecken abgibt, werden Wellen mit höheren Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu gewinnen sein.

Daraus würde übereinstimmend mit der Erfahrung folgen, dass gleichbleibend starker Wind, der eine ruhige Wasseroberfläche trifft, schneller laufende, d. h. längere und höhere Wellen erst erzeugen kann, wenn er längere Zeit auf die erst entstandenen Wellen gewirkt, diese auf einem längeren Wege über die Wasseroberfläche begleitet hat.

Gleichzeitig erhellt auch, dass die Wellen unter gleichbleibendem Winde nur wachsen können, wenn der Wind schneller in derselben Richtung vorwärts geht, als sie selbst.

Energie fortlaufender Wellen auf ruhendem Wasser. Aehnlich wie mit dem Bewegungsmoment verhält es sich mit dem Energievorrath der Wellen. Unsere bisherigen Vergleichen der Energie verschiedener Wellen untereinander beziehen sich auf die Energie der relativen Bewegung der Flüssigkeit gegen die als stillstehend gedachten Wellen gerechnet.

Der bekannte Satz, dass *die lebendige Kraft eines beliebig zusammengesetzten mechanischen Systemes gleich ist, der lebendigen Kraft der Bewegungen relativ zu seinem Schwerpunkte plus der lebendigen Kraft des Schwerpunktes, in welchem man die Gesamtmasse des Systemes sich vereinigt denkt*, kann mit einer kleinen Aenderungsweise des Ausdruckes auch auf unseren Fall übertragen werden. Da nämlich die gesammte Masse des Systemes multiplicirt mit der Geschwindigkeit v des Schwerpunktes den Betrag des gesammten Bewegungsmomentes des Systemes in Richtung dieser Geschwindigkeit

angibt, so kann man die lebendige Kraft $\mathfrak{Q}$ des Schwerpunktes auch setzen:

$$(6) \quad \mathfrak{Q} = \frac{1}{2} M \cdot v = \frac{1}{2} \mathfrak{M} \cdot v^2,$$

wo M wieder das Bewegungsmoment des gesamten Systems in Richtung von v , und $\mathfrak{M}$ die Masse des Systems bezeichnet. Vergleicht man nun zwei verschiedene Bewegungszustände und Configurationen des Systems miteinander, in denen L_1 und L_2 die lebendigen Kräfte der Bewegungen relativ zum Schwerpunkt, Φ_1 und Φ_2 die potentiellen Energien sind, v_1 und v_2 die parallel gerichteten Geschwindigkeiten des Schwerpunktes, so ist der Unterschied ihrer gesamten Energien:

$$E_1 - E_2 = \Phi_1 - \Phi_2 + L_1 - L_2 + \frac{1}{2} \mathfrak{M} \cdot v_1^2 - \frac{1}{2} \mathfrak{M} \cdot v_2^2.$$

Füge ich nun, ohne die relativen Bewegungen zu verändern, bei beiden den Betrag c hinzu zur Geschwindigkeit des Schwerpunktes in deren Richtung, so wird der Unterschied geändert in:

$$E_1' - E_2' = E_1 - E_2 + c(M_1 - M_2).$$

Ist also $M_1 - M_2 = 0$, so ändert sich der Werth des Energieunterschiedes nicht durch Hinzufügung der Geschwindigkeit c . Dies würde, da für unsere wogenden Flüssigkeiten die Unterschiede $(E_1 - E_2)$ und $(M_1 - M_2)$ für jede Wellenlänge endlich sind, selbst wenn die H_1 und H_2 , also die Massen der bewegten Flüssigkeiten, in das Unendliche wachsen, gelten müssen.

Also nur für die Wellen, die der Bedingung (5.) genügen, wird der Unterschied der Energie bei ruhenden Wellen und bei ruhendem Tiefwasser gleich gross sein. Nach den oben ausgeführten Sätzen werden stationäre Wellen dieser Art geringere Energie haben müssen, als ebenes Wasser, was also in diesem Falle auch für diese Art von Wellen über ruhendem Wasser gilt.

Bei den Wellen, welche grösseres a_2 haben, wird Zusatz einer gemeinsamen Geschwindigkeit ($-a_2$), welche die Wassertiefe in Ruhe bringt, den Energieunterschied zwischen glatter Oberfläche und Wellenbildung verändern um den Betrag:

$$E_1' - E_2' = E_1 - E_2 + a_2 [s_2 a_2 r_2 - s_1 a_1 r_1].$$

Der Index 1 bezieht sich auf die wogende Fläche, 2 auf

die ebene, die Strichelung E' auf ruhendes Tiefwasser, die ungestrichelten E auf ruhende Wellen.

Daraus geht hervor, dass die doch meist sehr kleinen Unterschiede ($E_1 - E_2$) bei Wellen von erheblicheren Fortpflanzungsgeschwindigkeiten auf ruhendes Tiefwasser übertragen ihren negativen Werth verlieren und einen positiven annehmen werden.

Auch hier wird die Energie, die dem vorher ruhenden Wasser in Form der Hebung seiner Oberfläche und lebendiger Kraft seiner Bewegung gegeben wird, der Luft genommen werden müssen. Um den genügenden Betrag für die Bildung grosser Wellen zu gewinnen, wird auch aus diesem Grunde nöthig sein, dass erst lange Luftschichten vorübergezogen sind, und einen Theil ihrer lebendigen Kraft abgegeben haben.

Im ersten Moment, wo ein neuer Windstoss die Wasseroberfläche trifft, werden sich stationäre Wellen nur mit $M = 0$ und $E_1 - E_2 = 0$ mit dem in Gleichung (5_a) gegebenen Werthe von a_2 bilden können. Die letztere Bedingung zeigt an, dass dieselben nahe am Zerspritzen sein würden, was man in der That oft bei ganz kleinen, plötzlich erregten Kräuselungen sieht. Uebrigens kommt bei diesen kleinen Wellen, wie Sir William Thomson¹⁾ nachgewiesen hat, auch noch die Capillarspannung der Flüssigkeit in Betracht, die den Energiewerth der wogenden Fläche etwas höher stellt.

Der Regel nach werden sich also nicht gleich von Anfang an stationäre Wellen bilden, da die Wellen von unverändertem Bewegungsmoment einen Ueberschuss von Energie zurücklassen würden. Wenn sich aber von Anfang an Wellen von theils positiver, theils negativer Differenz des Bewegungsmomentes und der Energie nebeneinander auf dem ruhenden Wasser erzeugen, so wird die Summe dieser Differenzen Null werden können. Diese Wellensysteme von verschiedener Wellenlänge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit werden, indem sie fortlaufen, mannigfache Interferenzen erzeugen, und nach dem von mir für Combinationstöne angegebenen Princip,

1) S. früheres Citat.

was in seiner Anwendung auf die Fluthwellen schon sehr schöne Bestätigungen durch Sir W. Thomson's Analyse der von der British Association angeordneten Fluthbeobachtungen erhalten hat, werden sich auch allmählich Wellen von grösseren Wellenlängen bilden können.

So lange der Wind den Wellen noch voreilt, wird er den Energievorrath und das Bewegungsmoment der Wellen weiter steigern können, und so lange noch die für ruhende Wellen berechnete Energie abnehmen und ein noch tieferes Minimum bilden kann, wird auch die Neigung unter der Einwirkung aller der kleinen Störungen, welche die mitlaufenden anderen Wellen in den Fällen der Wirklichkeit erzeugen, der Form geringster Energie zuzustreben weiterwirken. Diese wird endlich an den Sattelwerth und zum Zerschäumen der Oberkante führen, falls dies bei der gegebenen Windgeschwindigkeit erreicht werden kann.

Ich habe im April d. J. versucht, durch Beobachtungen, die ich auf dem Cap d'Antibes anstellte, über diese Folgerung aus der Theorie Aufschluss zu gewinnen. Ich maass mit einem kleinen tragbaren Anemometer die Windstärke unmittelbar am Rande der dort theilweise steil aufsteigenden Klippenwände der schmalen Landzunge, die ziemlich weit in das Meer hineinragt. Indessen zeigten die Beobachtungen, dass mehrere Male draussen auf dem Meere stärkerer Wind geherrscht haben musste, als ich hatte beobachten können.

Ausserdem zählte ich die Anzahl der ankommenden Wogen.

Es ist bei den Wasserwellen ebenso gut wie bei den Schallwellen darauf zu rechnen, dass bei allen Ablenkungen, Verzögerungen, Dämpfungen, die sie erleiden, die Schwingungsdauer unverändert bleibt. Diese wird man also am Ufer noch ermitteln können, wenn auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in flachem Wasser geändert wird und Form und Länge der Welle sich ändern. Die Anzahl N der Wellen in der Minute wird durch

$$N = \frac{60 \cdot a_2}{\lambda}$$

ausgedrückt. Wenn a_2 auf na_2 steigt, steigt, wie mein vorjähriger Aufsatz zeigt, λ auf $n^2\lambda$, und also:

$$N_n = \frac{N}{n}.$$

Eine Geschwindigkeit $a_2 = 10$ m würde 9,4 Wellen in der Minute ergeben; dagegen $a_2 = 5$ m gäbe 18,8.

Die Zählung der Wellen ohne registrirende Instrumente ist nun nicht mit grosser Genauigkeit auszuführen, da auf dem Meere, soweit ich es gesehen, immer nebeneinander Wellen von etwas verschiedener Zeitperiode zu bestehen scheinen, welche interferiren, und das den akustischen Schwebungen entsprechende Phänomen geben. Während des Minimum der Bewegung wird man in der Zählung leicht unsicher. Bei wiederholten Zählungen an derselben Stelle erhält man also meist Schwankungen von etwa $1/10$ oder selbst mehr der gesuchten Anzahl.

Die Windstärke, die ich am Ufer beobachtete, ist nicht über 6,1 m gestiegen. Dies war am Abend meiner Ankunft in Antibes, 1. April d. J.; der Wind war OSO. Wellen zählte ich zwischen 8,5 und 10. Am anderen Morgen, 2. April, waren es noch 10 bis 10,5, obgleich der Wind fast ganz verschwunden war. Die Wellenzahl erklärt sich nur, wenn auf hohem Meere Wind bis etwa 10 m bestanden hatte. Der Wind hob sich am 2. April im Laufe des Tages, doch nur bis auf 4 m. Dennoch war die Wellenzahl auch am 3. April noch 9,5 bei ganz schwachem Winde, am 4. April erst war Zunahme wahrnehmbar bis zu 12,5 Wellen.

Während einer Reihe von ruhigen Tagen steigerte sich die Zahl der immer kleiner werdenden Wellen allmählich auf 17 bis 18. Endlich am 7. April fing der Wind wieder an sich zu heben. Am Morgen fand ich 3,3 m Windgeschwindigkeit, die im Laufe des Tages bis 5,5 m anwuchs, und die Anzahl der Wellen bis auf 11,5 herabbrachte. Dieses mal aber war der Ort des stärkeren Windes nachweisbar. In Marseille hatte in der Nacht vorher ein schwerer Wirbelsturm geherrscht, und die von ihm erregten stärkeren Wellen zogen als ein scharf abgegrenzter dunkelgrauer Streifen vom Meereshorizonte heran, und erreichten Cap d'Antibes gegen Mittag lange vor dem stärkeren Winde, der sie erregt

hatte, und der am letzteren Orte überhaupt nicht dieselbe Gewalt, wie in Marseille, annahm.

Die wenigen Beobachtungen zeigen also einen Zusammenhang zwischen Wellenzahl und Windstärke allerdings an, und auch Uebereinstimmung, wenigstens in der Grössenordnung. Aber die Wellenzahlen sind alle etwas kleiner, als sie berechnet aus der Stärke des Uferwindes sein sollten und lassen auf stärkeren Wind in hoher See schliessen. Sie zeigen aber auch, dass die Nachwirkung eines starken Windes mehrere Tage dauern kann.

Bei 10 m Fortpflanzungsgeschwindigkeit durchlaufen die Wellen in einem Tage $7\frac{3}{4}$ Längengrade. Wenn also das Mittelmeer bis zur grossen Syrte hin am 1. April durch eine kräftige Brise von 10 m Geschwindigkeit in Wellen versetzt war, konnten diese $2\frac{1}{2}$ Tage brauchen, ehe die letzten die Küste von Südfrankreich erreichten.

Gründlicher wird sich das Problem jedenfalls erst lösen lassen, wenn Registrirungen der Wogen und ausgedehnte Beobachtungen der Windgeschwindigkeit vorliegen. Letztere sind leider für den April dieses Jahres noch nicht zusammengestellt oder wenigstens noch nicht veröffentlicht, und konnten von mir noch nicht benutzt werden.

II. *Ueber die Compressibilität der Oele und Colloide*¹⁾; von G. de Metz.

1. Beschäftigt mit Untersuchungen über die temporäre Doppelbrechung des Lichtes in rotirenden Flüssigkeiten, suchte ich zugleich nach dem Verhältnisse dieser Erscheinung zu der Compressibilität, respective Volumenelasticität der Flüssigkeiten. Ich hatte die Absicht, eine Antwort auf die Frage — warum die Kundt'sche Doppelbrechung nicht allen Flüssigkeiten, sondern nur den Oelen und Colloiden eigen ist — zu finden.

2. Obgleich die Literatur einige Arbeiten von Prof. G. Quincke²⁾ und Prof. E. H. Amagat³⁾ über diesen Gegenstand aufzuweisen hat, so ist doch die Zahl der gewonnenen Daten zu gering, um auf Grund derselben die Lösung der bezüglichen Frage vornehmen zu können. Ich fasste deshalb den Entschluss, alle diejenigen Flüssigkeiten, welche Hr. Prof. Kundt⁴⁾ und ich⁵⁾ in unseren Abhandlungen anführen, zu untersuchen und benutzte dabei die Jamin'sche⁶⁾ Methode, die für stark compressible Flüssigkeiten (wie Wasser), meiner Meinung nach, als zuverlässig gelten kann, worauf ich in meinen folgenden Untersuchungen zurück zu kommen gedenke.

3. Wie bekannt, ergibt die Jamin'sche Methode beim Experiment diejenige Correction γ der Volumenveränderung des Piezometers, welche von der scheinbaren Compressibilität C der Flüssigkeit im Piezometer unter dem inneren Druck abzuziehen ist — um den Coëfficient der absoluten Compressibilität κ zu erhalten, d. h.:

1) Vom Hrn. Verf. für die Annalen bearbeitet nach der russischen Abhandlung: „Experimentelle Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften der Oele und Colloide.“ Abhandlungen der mathem. Abtheilung der Naturforschergesellschaft der Universität Odessa. 9. p. 139. 1889.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 19. p. 401. 1883.

3) E. H. Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) 11. p. 535. 1877.

4) A. Kundt, Wied. Ann. 13. p. 110. 1881.

5) G. de Metz, Wied. Ann. 35. p. 497. 1888.

6) Jamin, Compt. rend. 66. p. 1104. 1868.

$$(1) \quad x = \frac{C - \gamma}{V \cdot p},$$

wo V das Volumen des Piezometers und p den Druck in Atmosphären bedeuten; V , C und γ sind immer in Kubikmillimetern angeführt.

4. Ich verfügte bei meinen Untersuchungen über folgende Instrumente:

a) Cailletet'sche¹⁾ Pumpe von Ducretet & Cie. in Paris construiert, welche rasch und leicht einen starken Druck ausübt und denselben auch sehr gut unterhält.

b) Luftmanometer²⁾ vom Universitätsmechaniker J. Timtschenko, die Constanten von mir berechnet. Beim Beginn und Schluss einer Reihe von täglichen Beobachtungen nahm ich zum Quecksilbermanometer (bis 1,25 Atm.) meine Zuflucht, wodurch ich die Möglichkeit erhielt, auf der Scala des Luftmanometers den Punkt, welcher einem ganz bestimmten Drucke (gewöhnlich 0,25 Atm.) entspricht, festzustellen. Darauf berechnete ich nach dem Mariotte'schen Gesetz den Druck bei den anderen Punkten dieser Scala, indem ich die übrige (jetzt bekannte) Luftsäule halbirte. Bei der ersten Halbierung bekam ich je nach der Zimmertemperatur und dem Barometerstand den Druck von 1,652—1,661 Atm.; bei der zweiten — von 4,165 bis 4,187 Atm.; bei der dritten — von 9,294—9,340 Atm. Bei dem letzten Druck blieb ich gewöhnlich stehen. Der Gebrauch des Quecksilbermanometers bei meinen Beobachtungen befreite mich von jeder Correction und den damit verbundenen Fehlern.

5. Ich hielt es für nöthig, dem Piezometer eine andere Form als üblich zu geben, und zwar bestand die Aenderung im Capillaransatz bc (Fig. 1) am untern Theil des Piezometers ab . Dieser Ansatz bietet eine wesentliche, praktische Erleichterung beim Ausleeren des Gefäßes, sowie bei dessen Waschen und Trocknen, da der Gebrauch des gewöhnlichen Piezometers bei Experimenten mit zähen Flüssigkeiten sehr beschwerlich ist. Nach jedem Experiment, wenn eine Flüssigkeit durch eine andere ersetzt werden musste, schnitt ich einen unbedeutenden Theil der Spitze c ab; das Gefäß wurde dadurch an den Punkten c und d geöffnet, konnte leicht geleert und wieder

1) Jamin et Bouty, Cours de Phys. 1. fasc. I. p. 129. 1882.

2) Jamin et Bouty, l. c. p. 219 etc.

gefüllt werden. Diese Manipulation zieht keine überflüssigen Berechnungen der Gefässcapacität V nach sich, da die letztere durch das Abschneiden der Spitze c kaum um 2 cmm verändert wird; ich zog jedoch selbst diese Volumenveränderung in Betracht. Um Ungenauigkeiten zu begegnen, sowie zur Verlängerung des Gebrauches des Capillars bs , schnitt ich die Spitze c nicht mit dem Messer, sondern schliiff sie auf einem Steine ab. Bei meinen Untersuchungen hatte ich zwei Piezometer A und B zu meiner Verfügung, beide aus einem Glasrohr verfertigt; ihre Capacität V war:

$$V_A = 50622 \text{ cmm bei } 16^\circ \text{ C.}$$

$$V_B = 48272 \text{ cmm bei } 16^\circ \text{ C.}$$

und die Radien:

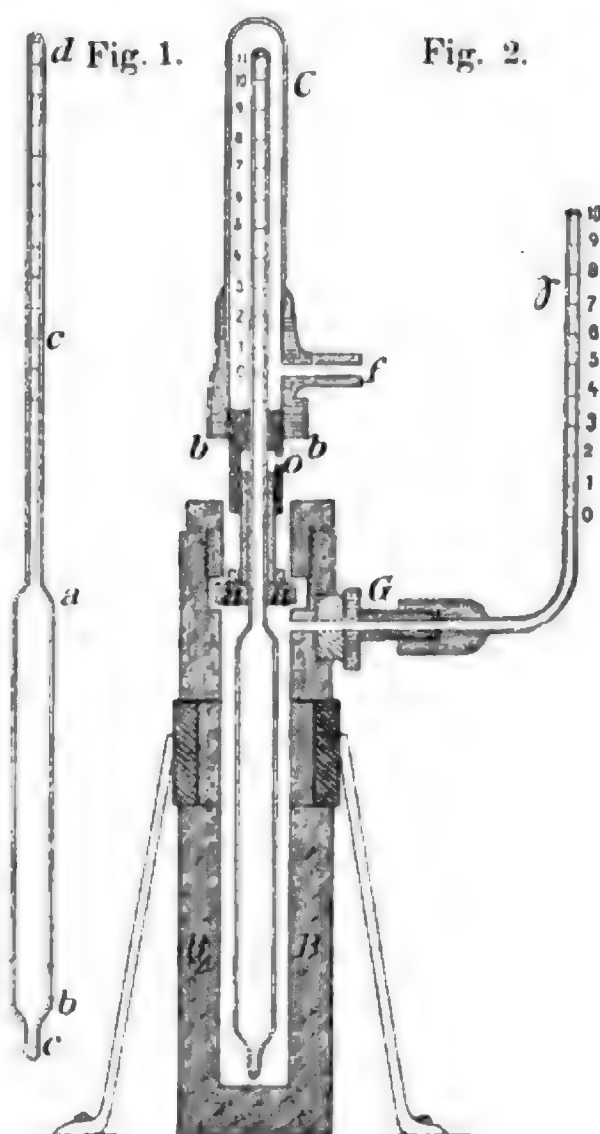
$$(A) \quad R_1 = 10,490 \text{ mm;}$$

$$R_0 = 8,285 \text{ mm.}$$

$$(B) \quad R_1 = 10,675 \text{ mm;}$$

$$R_0 = 8,495 \text{ mm.}$$

6. Das oben beschriebene Gefäss war ein für allemal mit gutem Siegelack in eine T-förmige Messinghülse aa (Fig. 2) eingekittet, wie sie gewöhnlich bei den Compressibilitätsversuchen der Gase vermittelst der Cailletet'schen Pumpe angewendet wird. Auf die Messinghülse aa war ein anderes Messingrohr bb aufgesetzt, welches sich auf der ersten bewegte und oben ebenfalls versiegelt war, wobei berücksichtigt wurde, dass der Siegelack des Rohres bb sich mit dem der Hülse aa nicht verband. Der freie Raum zwischen den beiden Siegelackpfropfen war mit der äusseren Luft durch die Oeffnung o im Rohre bb verbunden.



Diese complicirte, nach der Idee des Hrn. Prof. Schwedoff ausgeführte Einrichtung wurde angewendet, um sicher zu sein, dass die Angaben des Correctionsrohres γ richtig waren. Das freie Ende des Rohres bb hatte einen Schraubengang, auf welchem sich eine Schraubenmutter bewegte, mit einer Vorrichtung für, das Einkitten der Glasglocke und für die Uebertragung des Druckes aus der Pumpe nach innen. Wenn der ganze Apparat zusammengeschraubt und aufgestellt ist (Fig. 2), dringt das Wasser aus der Pumpe durch die Oeffnung f in die Glocke, comprimirt die Luft in derselben und erniedrigt das Niveau im Capillarrohr C ; das Piezometer dehnt sich aus, und es verändert sich infolge dessen das Niveau im Correctionsrohre γ . Die Glasglocke war so lang, dass bei dem zehnfachen Atmosphärendruck das Wasser der Pumpe in das Innere der Capillare C nicht eindringen konnte. Ich will nun auseinandersetzen, warum ich dem Rohre $aabb$ eine complicirte Construction geben musste. Das Wasser in der Glocke befindet sich unter dem Einflusse des Luftdruckes, und wenn der Siegellackpfropfen aus einem einzigen Stücke von bb bis aa bestände, so könnte das Wasser den Siegellack durchdringen und aus der Glocke in den Stahlcylinder BB (Fig. 2) treten, das Volumen des daselbst befindlichen Wassers vergrössern und die richtigen Angaben des Correctionsrohres γ beeinflussen. Da wir jedoch an der Niveauveränderung im Rohre γ die durch den inneren Druck hervorgebrachte elastische Ausdehnung (räumliche Dilatation) des Piezometers messen, so würden unsere Angaben auf Irrthümern beruhen. Es ist also klar, dass bei der beschriebenen Vorrichtung das Durchdringen des Wassers diese Fehler nicht nach sich ziehen konnte, wenn selbst der Siegellackpfropfen sich als schwach erweisen sollte. Das Wasser wird im letzteren Falle durch die Oeffnung o ausfliessen; freilich wird der Druck im Innern der Glocke fallen; das kann aber für die Angaben des Correctionsrohres keine Bedeutung haben. Ich muss aber bemerken, dass im Verlaufe meiner Untersuchungen kein Durchdringen des Siegellackpropfens und somit auch kein Ausfliessen des Wassers durch die Oeffnung o beobachtet wurde.

7. Den Stahlcylinder BB mit dem Piezometer senkte

ich in einem grossen Eimer mit Wasser, der in Matten eingehüllt war; auf diese Weise erhielt ich das Piezometer auf der constanten Zimmertemperatur oder 0°.

8. Die Füllung des Piezometers ging immer bei einer Erwärmung der Flüssigkeit bis 100° C. in einem mit Hülfe der Carré'schen Pumpe¹⁾ erzeugten Vacuum vor sich; der grösste Theil der Flüssigkeiten kam dabei ins Sieden.

9. Da alle Messungen zur Berechnung der Angaben im Capillarrohr *C* und im Correctionsrohr γ führen, so musste dafür Sorge getragen werden, dass die Benetzung der Capillare *C* mit zähen Flüssigkeiten, wie Oelen und Colloiden, beseitigt wurde. Ich setzte deshalb den Oelen im Capillarrohr *C* 50 cmm reines Benzol zu; anderen Flüssigkeiten ebensoviel Wasser oder Alkohol (bei Collodium duplex).

10. Meine Experimente führte ich folgendermaassen aus:

a) Ich bestimmte auf der Scala des Luftmanometers mittelst des Quersilbermanometers den einem halben Atmosphärendruck entsprechenden Theilstrich und berechnete danach, wie schon erwähnt, den Druck, welcher von 9,294—9,340 Atmosphären schwankte, je nach der Zimmertemperatur und dem Barometerstand.

b) Dann machte ich gleichzeitige Ablesungen: die eine an den Capillaren des Piezometers *C*, die andere am Correctionsrohr γ und die dritte an einem Alvergnyat'schen Thermometer, welches bis auf 0,02° C. eingetheilt war.

c) Steigerte ich langsam, mittelst der Pumpe, den Druck bis zum berechneten Theilstrich des Luftmanometers, liess ihm die nöthige Zeit zum constant werden und las wieder die Angaben der Röhre *C* und γ , sowie des Thermometers ab.

d) Verminderte ich langsam den Druck, liess ihn wieder constant werden und las die Angaben der Röhre *C* und γ , sowie des Thermometers ab.

e) Nach diesen Angaben berechnete ich den Compressibilitätscoëfficient α der untersuchten Körper, nach der Formel (1), sowie den Coëfficient der elastischen Ausdehnung des Piezometers δ , nach der Formel:

$$(2) \quad \delta = \frac{\gamma}{V \cdot p}.$$

1) Jamin et Bouty, l. c. p. 252.

f) Jeder Coëfficient α ist das Mittel mehrerer Beobachtungen nach obigem Plan; ich berücksichtige dabei den Unterschied zwischen der Compression bei Vergrößerung des Druckes von 1—10 Atmosphären und der Ausdehnung bei Verminderung des Druckes von 10—1 Atmosphären. Ich bezeichne weiterhin den ersten Coëfficient mit α_1 und den zweiten mit α_2 und dem entsprechend die Angaben des Rohres C mit C_1 und C_2 , und des Rohres γ mit γ_1 und γ_2 , d. h.:

(3) $\alpha_1 = \frac{C_1 - \gamma_1}{V \cdot p}, \quad \alpha_2 = \frac{C_2 - \gamma_2}{V \cdot p}$

Die Coëfficienten α_1 und α_2 sind meist verschieden.

11. Ich untersuchte vor allem die Compressibilität des Wassers, um meine Beobachtungen mit den bekannten Resultaten von Grassi¹⁾ zu vergleichen.

Tabelle I. Destillirtes Wasser. Piezometer B .
 $p = 9,327$ Atmosphären; $V_B = 48\,263$ cmm.

C_1	C_2	t	γ_1	γ_2
cmm	cmm		cmm	cmm
28,55	28,55	12,58° C.	7,05	7,05
28,55	28,55	"	7,00	7,05
28,50	28,50	"	7,00	7,05
28,55	28,50	"	7,10	7,00
28,50	28,55	"	7,15	7,10
28,50	28,50	12,59° C.	7,10	7,10
Mittel 28,52	28,52	12,58	7,07	7,06

$\alpha_1 = 0,00004765; \quad \alpha_2 = 0,00004767$

$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = 0,00004766 = 47,66 \times 10^{-6}.$

Diese Tabelle zeigt folgendes:

- a) dass die Columnen C_1 und C_2 , γ_1 und γ_2 gut übereinstimmen;
- b) dass die Constante α_1 gleich ist der Constanten α_2 , d. h. $\alpha_1 = \alpha_2$, wodurch man ihr Mittel α nehmen kann.

Für das Piezometer A fand ich, bei $t = 12,58^\circ$ C., $\alpha = 47,20 \times 10^{-6}$. Vergleichen wir diese Zahlen mit denjenigen anderer Beobachter bei $t = 12,58^\circ$ C.:

Grassi	$47,79 \times 10^{-6}$
Amaury und Descamps ²⁾	$46,19 \times 10^{-6}$

1) Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) 31. p. 437. 1851.
2) Amaury und Descamps, Compt. rend. 68. p. 1564. 1869.

Röntgen und Schneider ¹⁾ $47,35 \times 10^{-6}$

De Metz $47,43 \times 10^{-6}$

so finden wir eine befriedigende Uebereinstimmung meiner Zahl mit anderen.

12. Alsdann schritt ich zur Untersuchung der Oele und Colloide. Oele: Ricinusöl, Olivenöl, Olivenöl mit Benzol (zur Hälfte), Olivenöl (ein Theil) mit Benzol (zwei Theile), Olivenöl mit flüssigem Paraffin 5,5 Proc. und 6,9 Proc., Leinöl, süßes Mandelöl, Lebertran, Benzol, Paraffin und Glycerin.

Colloide: Collodium duplex, Lösung von Gummi arabicum in Wasser, Lösung von Canadabalsam in Benzol (zur Hälfte), gelatinirender Leim, nichtgelatinirender Leim, Natronwasserglas, Lösung von Metaphosphorsäure in Wasser, Lösung von Zucker in Wasser.

13. Die Endresultate sind die folgenden, wobei ich in Betreff der Einzelheiten auf die Originalabhandlung verweise.²⁾

Tabelle II. Compressibilitätscoëfficienten der Oele und Colloiden $10^6 \times \alpha$.

Nr.	Substanz	Spec. Gew. ³⁾	Absolute Compres. $\alpha \times 10^6$	t° C.
1	Ricinusöl	0,963 bei 18,6° C.	47,234	14,94
2	Leinöl	0,928 22,5°	51,825	14,78
3	Lebertran	0,925 18,3°	53,404	14,82
4	Mandelöl (süßes)	0,914 22,5°	53,473	14,75
5	Olivenöl mit 5,5 Proc. flüss. Paraf. fin	0,908 18,3°	54,476	14,75
6	Olivenöl mit 6,9 Proc. flüss. Paraf. fin	— —	54,788	14,91
7	Olivenöl	0,914 16,8°	56,266	14,78
8	Olivenöl (1) mit Benzol (1)	— —	64,496	14,77
9	Nichtgelatinirender Leim	1,053 14,8°	44,337	12,18
10	Gummi arabic. in Wasser	1,041 14,0°	44,593	14,84
11	Gelatinirender Leim	1,005 18,2°	48,488	11,67
12	Canadabalsam in Benzol	0,950 15,0°	57,205	14,90
13	Collodium duplex	0,807 15,0°	97,433	14,85
14	Flüssiges Paraffin	0,860 17,0°	62,685	14,84
15	Benzol, krystallisirbar	0,882 18,2°	74,690	14,77
16	Wasser, destillirtes	1,000 15,0°	47,430	12,58
17	Glycerin	1,245 16,5°	22,128	14,92
18	Metaphosphors. in Wasser	1,545 13,5°	19,663	14,68
19	Zucker in Wasser	1,350 13,5°	20,827	14,80
20	Natronwasserglas	1,345 14,5°	25,509	14,64

1) Röntgen und Schneider, Wied. Ann. 32. p. 660. 1888.

2) G. de Metz, l. c. p. 194.

3) Das specifische Gewicht ist mittelst der Mohr'schen Wage bestimmt; das Gewicht des Wassers bei 15° C. ist als 1 angenommen.

14. Bevor ich zur Lösung der Frage auf Grund der vorhandenen Zahlen übergehe, muss ich folgende bemerkenswerthe Thatsachen besprechen, welche bei der Durchsicht der ausführlichen Tabellen der erwähnten Abhandlung auffallen.

a) Bei der Berechnung des Compressibilitätscoëfficienten der Mischungen des Benzols mit Olivenöl und des Benzols mit flüssigem Paraffin, fand ich, dass *der Compressibilitätscoëfficient der Mischung nicht immer als das Mittel der Compressibilitätscoëfficienten der Gemengtheile angesehen werden kann*, und zwar bekam ich bei Benzol mit 5,5 Proc. Paraffin nach der Berechnung $\alpha = 0,00005662$ und nach der Beobachtung $\alpha = 0,00005447$, d. h. eine geringere Zahl, als das Mittel. Ich hielt dieses Experiment für unrichtig und nahm eine Benzollösung mit 6,9 Proc. Paraffin; die Berechnung ergab wieder $\alpha = 0,00005671$ und die Beobachtung $\alpha = 0,00005479$.

Ein ähnlicher Fall wird bei zwei Untersuchungen von Dupré und Page¹⁾ bezüglich der Compressibilität von wasserhaltigem Alkohol erwähnt.

Die Compressibilität der Mischungen des Benzols mit Olivenöl (zur Hälfte und zum Drittel), entspricht vollständig der Berechnung.

Danach entsteht die Frage, ob wir wohl im ersten Falle eine Wechselwirkung der gemischten Theile haben, welche im zweiten Falle nicht stattfindet.

b) Ich erwähnte bereits, dass man zwei Compressibilitätscoëfficienten zu unterscheiden hat, α_1 und α_2 ; ich führe danach einige Compressibilitätscoëfficienten des Benzols an, welche unter verschiedenen Umständen bestimmt wurden.

1. bei stationärem Druck $\alpha_1 = 0,00007598$
2. bei rasch zunehmendem Druck . . . $\alpha_1 = 0,00007075$
3. bei rasch fallendem Druck $\alpha_2 = 0,00006789$
4. bei mittelmässig fallendem Druck . $\alpha_2 = 0,00006931$.

Diese Zahlen zeigen nicht nur den Unterschied von α_1 und α_2 , sondern auch den Einfluss der Deformationszeit. Ein derartiger Unterschied der Coëfficienten α_1 und α_2 ist wohl

1) Dupré und Page, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 5. p. 237. 1871; Pogg. Ann. 148. p. 240. 1873.

der Temperaturveränderung von $0,015 - 0,020^\circ \text{C.}$ zuzuschreiben. Es ist charakteristisch, dass fast immer $\kappa_1 > \kappa_2$ ist. In der Tabelle II führe ich das Mittel an, d. h. $\kappa = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2)$. Bei der Vergrößerung des Druckes entstand eine Erwärmung, bei der Verminderung eine Abkühlung der Flüssigkeit; wenn wir also das Mittel nehmen, so nähern wir uns der richtigen Grösse des Compressibilitätscoefficienten.

c) Bei der Untersuchung einer zweiprocentigen Gelatine-lösung in Wasser, welche bei der Zimmertemperatur erstarrte, sank der Compressibilitätscoefficient mit der Zeit, infolge dessen wächst die Elasticität, und zwar war:

am 5. Januar 1889		$\kappa_1 = 0,0,5142$;	$\kappa_2 = 0,0,5107$
3 Stunden später		$\kappa_1 = 0,0,4973$;	$\kappa_2 = 0,0,4945$
am 7. Januar 1889		$\kappa_1 = 0,0,4844$;	$\kappa_2 = 0,0,4853$.

Dieses Wachsthum der Elasticität bei Gelatine und Fischleim erwähnt im Jahre 1815 bereits Sir D. Brewster.¹⁾

15. Die zahlreichen Experimente, welche nach der Jamin'schen Methode ausgeführt wurden, lehrten mich dieselbe noch mehr schätzen, als dies nach den Originalabhandlungen von Jamin selbst und von Hrn. Amaury und Descamps möglich war, da sich dieselben in theoretischer und experimenteller Hinsicht als unvollständig erwiesen. Hr. Ch. Ed. Guillaume²⁾ suchte die theoretische Lücke zu ergänzen, um den nach dieser Methode erhaltenen Compressibilitätscoefficienten des Quecksilbers $0,0,187$ mit der Zahl $0,0,3517$ ³⁾ von Regnault in Einklang zu bringen; jedoch gab die Unvollständigkeit der Experimentalangaben Hrn. Schumann⁴⁾ mit Recht Veranlassung, gegen diese Methode Bedenken zu haben.

16. Indem ich alle Mittelwerthe des Correctionsrohres bei Erhöhung des Druckes γ_1 (aus 25 Beobachtungsreihen für das Piezometer *B* und 12 Beobachtungsreihen für das Piezometer *A*) und bei dessen Sinken γ_2 (aus ebensoviel Beobachtungsreihen) zusammenstelle, führe ich das Resultat meiner sämtlichen Beobachtungen in folgender Tabelle an.

1) Sir D. Brewster, Phil. Trans. 1815. p. 60.

2) Ch. Ed. Guillaume, Compt. rend. 103. p. 1183. 1886.

3) Regnault, Mém. de l'Inst. 21. p. 461. 1847.

4) Schumann, Wied. Ann. 31. p. 15. 1887.

Tabelle III. Schwankungen der Angaben γ_1 und γ_2 des Correctionsrohres.

	γ_1 cmm	M. F.	W. F.	γ_2 cmm	M. F.	W. F.
Piezometer A .	7,613	0,124	0,084	7,668	0,137	0,089
Piezometer B .	7,059	0,119	0,080	7,076	0,125	0,084

wo M. F. und W. F. mittlere und wahrscheinliche Fehler einer einzelnen Beobachtungsreihe bedeuten.

Wollen wir das Mittel von γ_1 und γ_2 nehmen, so bekommen wir:

$\gamma_A = 7,640 \text{ cmm}; \quad \gamma_B = 7,068 \text{ cmm}.$

Wenn wir nach den Werthen von γ_1 und γ_2 , sowie nach der Formel (2) die Coëfficienten δ_1 und δ_2 berechnen für das mittlere Volumen V und den mittleren Druck p , so ergibt sich die folgende Tabelle.

Tabelle IV. Coëfficienten der elastischen Ausdehnung der Piezometer.

	$\delta_1 \times 10^6$	$\delta_2 \times 10^6$	Mittel $\delta \times 10^6$
Piezometer A	16,126	16,243	16,184
Piezometer B	15,709	15,746	15,728

Die angegebenen Zahlen rechtfertigen die Jamin'sche Methode für stark compressible Flüssigkeiten; man muss jedoch dem Correctionsrohr eine besondere Aufmerksamkeit zuwenden und erst auf Grund vieler Beobachtungen bei der einen oder der anderen Correctionsgrösse stehen bleiben. Ich rathe das Piezometer recht oft im Gefäss BB (Fig. 2) hin und her zu schieben und besonders darauf acht zu geben, dass keine Luftblasen in seinem inneren entstehen. Das Correctionsrohr darf nicht zu eng sein; bei meinen Versuchen betrug der Radius die Grösse 0,407 mm.

17. Die bisherigen Resultate sind danach die folgenden:

a) Die Methode, welche Jamin vorgeschlagen hat, verlangt eine experimentelle Correction γ und ergibt ein genaues Resultat, wenn die untersuchten Flüssigkeiten zu der Gruppe

der stark compressiblen gehören. Etwaige Fehler übersteigen nicht 1—2 Proc.

b) Man hat zu unterscheiden die Compressibilitätscoefficienten der Flüssigkeit bei der Steigerung des Druckes α_1 von den Ausdehnungscoefficienten α_2 beim Sinken des Druckes. Die Mehrzahl der Flüssigkeiten ergibt $\alpha_1 > \alpha_2$. Ich schreibe diesen Unterschied einer möglichen Temperaturveränderung zu. Die Experimente mit Olivenöl, flüssigem Paraffin, Olivenöl mit 5,5 Proc. und 6,9 Proc. Paraffin und Mandelöl ergaben, dass die Niveauveränderung im Capillarrohr C auf ein Kubikmillimeter der Temperaturveränderung von 0,02 bis 0,03° C. entspricht. Wenn man nun in Betracht zieht, dass die Angaben C_1 und C_2 bei keinem einzigen von meinen Versuchen die Differenz von 1 cmm erreichen, sondern im Gegentheil sich viel mehr nähern, so erklären sich diese Differenzen durch Temperaturschwankungen im Inneren der Flüssigkeit von ungefähr 0,01—0,015° C. Regnault's¹⁾ Untersuchung mit Wasser rechtfertigt diese Ansicht; deshalb nehme ich auch als Coefficient der absoluten Compressibilität $\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$.

c) Manche Flüssigkeiten ergeben für den Compressibilitätscoefficienten sehr voneinander abweichende Grössen; dazu gehören Benzol und gelatinirender Leim. Beim Benzol hängt der Coefficient von der Art und Weise seiner Bestimmung ab; beim gelatinirenden Leim von der Zeit.

d) Man kann den Compressibilitätscoefficienten der Gemenge nicht immer aus den Compressibilitätscoefficienten ihrer einzelnen Theile berechnen.

e) Eine directe Beziehung zwischen den Coefficienten α der Tabelle II bei der Compressibilität oder Volumenelasticität und der optischen Wirkung des Hrn. Kundt ist nicht aufzufinden.

Ich möchte noch hieran die Bemerkung knüpfen, dass die Doppelbrechung des Lichtes in rotirenden Flüssigkeiten einzig von der Existenz vegetabler und thierischer Theilchen in den Oelen und Colloiden abhängt. Die zahlreichen Experimente von Hrn. Brewster, Ehrenberg, Boeck, Carpentier,

1) Regnault, l. c. p. 464.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLI.

v. Erlach, Steeg, C. Müller, Schwendener, v. Ebner, Ambronn und anderen Beobachtern beweisen, dass die Doppelbrechung den organischen Geweben eigen ist. Ich glaube, dass die reinen Flüssigkeiten wie Wasser, Alkohol, Aether überhaupt keine Kundt'sche Doppelbrechung erzeugen können: dagegen die Lösungen solche hervorbringen. Zu der Kategorie der Lösungen rechne ich Oele und Colloide. Es scheint mir, dass die Deformationen der organischen Theilchen, welche durch die innere Reibung der rotirenden Flüssigkeiten hervorgerufen sind, genügen, um die Doppelbrechung zu erzeugen, weshalb wir sie auch bei den meisten Oelen und Colloiden finden. In den Salzlösungen sind diese Deformationen zu gering, um einen Gangunterschied der Lichtstrahlen zu erzeugen.

Phys. Labor. d. Univ. Odessa, den 4. August 1890.

II. *Ueber die Hydrodiffusion; von Otto Wiedeburg.*

Die Frage nach dem Grundgesetz der Hydrodiffusion, der Verbreitung eines gelösten Stoffes in seinem Lösungsmittel, harrt noch immer ihrer endgültigen Beantwortung. Das von A. Fick im Jahre 1855 aufgestellte Grundgesetz, das eigentlich nur eine wesentliche Analogie zwischen den Erscheinungen der Diffusion und der Wärmeleitung constatirt, ist bisher den Berechnungen der quantitativen Diffusionsversuche stets zu Grunde gelegt worden, hat sich aber — gerade wie auf dem Gebiet der Wärmeleitung das Fourier'sche Grundgesetz — mit den Versuchsergebnissen nicht in genügender Uebereinstimmung erwiesen. Hier wie dort muss man also, um eine bessere Uebereinstimmung zu erzielen, zu einer Verallgemeinerung des Grundgesetzes seine Zuflucht nehmen. Die vorliegende Arbeit soll den Weg zeigen, wie durch solch allgemeinere Behandlung der Diffusionserscheinungen und zweckentsprechende Versuche das zu erreichen ist, woran uns auf diesem Gebiet am meisten gelegen sein muss: die Kenntniss der wahren Stoffconstanten, welche die Diffusionsvorgänge quantitativ bestimmen.

Es sei dabei gleich hier darauf hingewiesen, dass die Grundlage der Entwicklungen eine rein formale Erweiterung des Fick'schen Gesetzes bildet, der sich jedes auf theoretischem Wege abzuleitende Grundgesetz mehr oder weniger annähern wird, falls es nur eine später zu erwähnende Bedingung erfüllt.

I. Mathematische Behandlung der Diffusionsvorgänge.

Berechnung der Versuche auf Grund des Fick'schen Gesetzes.¹⁾

Befindet sich in einem cylindrischen Gefäss eine Salzlösung²⁾, deren Concentration u zu jeder Zeit t nur in Rich-

1) Eine gute Uebersicht über die bisherige mathematische und experimentelle Behandlung der Diffusion gibt die Inaugural-Dissertation von Dojes, Diffusie tusschen Vloeistoffen, Leiden 1887.

2) „Salzlösung“ ist allgemein als „Lösung irgend eines Stoffes“ zu

tung der zur x -Axe genommenen Cylinderaxe variirt, sodass $u = u(x, t)$, so ist nach Fick¹⁾ die im Zeitelement dt an der Stelle x aus einer Schicht höherer in eine solche niederer Concentration durch den Querschnitt q übertretende Salzmenge dQ proportional dt , q und dem Concentrationsgefälle du/dx , sodass das Grundgesetz durch die Formel dargestellt wird:

$$dQ = \pm kq \frac{\partial u}{\partial x} dt.$$

wo das positive oder negative Vorzeichen zu setzen, je nachdem die Richtung der wachsenden Concentrationen zur positiven oder negativen x Axe genommen.

Hierbei ist k eine mit dem Namen Diffusionscoëfficient belegte Grösse, die nach Fick's Annahme nur von der chemischen Natur und der Temperatur des gelösten Stoffes abhängig sein soll. Diese ihrem absoluten Werth nach für die verschiedenen Stoffe zu bestimmen, ist seither das Bestreben einer Reihe von Experimentatoren gewesen. Für die verschiedenen Versuchsanordnungen berechnet sich die Concentration u und weiterhin die in endlicher Zeit T an einer bestimmten Stelle — es soll dies immer die Stelle $x=0$ sein — übergetretene Salzmenge, das Diffusionsproduct Q , auf Grund der aus obiger Annahme folgenden Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

mit Rücksicht auf die jeweiligen Anfangs- und Grenzbedingungen. Um später darauf Bezug nehmen zu können, mögen hier für die wichtigsten Fälle die betreffenden Formeln zusammengestellt werden.

I. Wird an zwei um h voneinander entfernten Stellen des Cylinders (bei $x=0$ und $x=h$ der positiv nach unten gerechneten x -Axe) die Concentration der Lösung constant erhalten $= c_0$ bzw. $c_h > c_0$, so findet ein stationärer Diffusionsstrom statt, derart, dass zu jeder Zeit die Concentration:

$$u = \frac{c_h - c_0}{h} x + c_0,$$

verstehen; „Concentration“ ist die in 1 cem enthaltene Menge des gelösten Stoffes in Gramm.

1) Fick, Pogg. Ann. 94. p. 59. 1855.

und also für jeden Querschnitt das Diffusionsproduct:

$$Q = kq \frac{c_h - c_0}{h} T.$$

II. Ist zur Zeit $t = 0$ ein Diffusionscylinder von der Höhe h mit Lösung von der Concentration u_0 gefüllt, und wird an dem einen Ende die Concentration constant gehalten ($u_{x=0} = c$), während durch das andere Ende kein Salz ein- oder austreten kann $[(\partial u / \partial x)_{x=h} = 0]$, so ist die Concentration als Function von x und t gegeben durch:

$$u = c + 4 \frac{u_0 - c}{\pi} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1}{2p+1} \sin(2p+1) \frac{\pi}{2} \frac{x}{h} \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 k t},$$

wonach das Diffusionsproduct für das offene Ende des Cylinders sich ergibt als:

$$Q = (u_0 - c) q h \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 k t} \right);$$

ist der Cylinder unendlich lang, so lassen sich diese Grössen mit Hülfe der Function:

$$U(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\beta^2} d\beta$$

auch darstellen in der Form:

$$u = c + (u_0 - c) \left[1 - U\left(\frac{x}{2\sqrt{k t}}\right) \right]$$

und

$$Q = 2q(u_0 - c) \sqrt{\frac{k T}{\pi}}.$$

Bei dem Versuche ist nun entweder $c = 0$ und $u_0 = u_0$: das Salz diffundirt aus dem Cylinder in das stets reine Lösungsmittel, oder es ist $c = c$ und $u_0 = 0$: das Salz diffundirt aus einer Schicht constanter Concentration in den ursprünglich mit dem reinen Lösungsmittel gefüllten Cylinder. Die beiden Fälle mögen als II_a und II_b unterschieden werden.

III. Zur Zeit $t = 0$ sei ein Cylinder vom Querschnitt q und der Höhe $2h$ in der unteren Hälfte mit Lösung von der Concentration u_0 , in der oberen mit solcher von $v_0 < u_0$ gefüllt, ferner während des ganzen Versuches an beiden Enden geschlossen, so ist, wenn die x -Axe von der Mitte nach oben positiv gerechnet wird:

$$u = \frac{u_0 + v_0}{2} - 2 \frac{u_0 - v_0}{\pi} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1}{2p+1} \sin(2p+1) \frac{\pi}{2} \frac{x}{h} e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 k t},$$

und also die aus der unteren in die obere Hälfte übertretende Salzmenge:

$$Q = \frac{(u_0 - v_0) q h}{2} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 k T} \right);$$

liegen die beiden geschlossenen Enden in unendlicher Entfernung von der im Endlichen befindlichen Mitte, so ist:

$$u = v_0 + \frac{u_0 - v_0}{2} \cdot U\left(\frac{x}{2\sqrt{k t}}\right)$$

und

$$Q = q(u_0 - v_0) \sqrt{\frac{k T}{\pi}};$$

meist ist $v_0 = 0$; über einer Säule Lösung befindet sich ursprünglich eine Säule des reinen Lösungsmittels: Fall III_a.

Da man es in Wirklichkeit stets mit endlichen Cylindern zu thun hat, so müsste man in den Fällen II und III zur Berechnung von k aus Q eigentlich immer die nach Exponentialfunctionen fortschreitenden Reihen benutzen: Stefan¹⁾ hat aber gezeigt, dass man, wenn es auf eine Ungenauigkeit von etwa 0,1 Proc. in der Darstellung von Q nicht ankommt, entweder die für unendlich lange Cylinder gültigen Formeln: $Q = \text{const.} \sqrt{k T / \pi}$, oder die aus den Reihen durch Vernachlässigung der höheren Glieder sich ergebenden abgekürzten Formeln:

$$Q = \text{const.} \left(\frac{\pi^2}{8} - e^{-\frac{\pi^2 k T}{4 h^2}} \right)$$

benutzen kann, erstere, wenn $k T / h^2 < 0,22$, letztere, wenn $k T / h^2 > 0,22$.

Erweiterung des Grundgesetzes.

Die vorstehenden Formeln sind, wie schon erwähnt, nicht völlig geeignet, die Beobachtungsergebnisse darzustellen; insbesondere hat sich gezeigt, dass die auf Grund dieser Formeln berechnete Grösse k nicht nur von der chemischen Natur und der Temperatur des gelösten Körpers, sondern auch von der Anfangsconcentration (u_0) abhängig ist. Wenn

1) Stefan, Wien. Ber. 77. p. 371. 1878.

auch die Angaben der Beobachter über diese Abhängigkeit des k von u_0 bei einigen Stoffen sich noch widersprechen, so darf man doch soviel als feststehend ansehen, dass dem Fick'schen Gesetz höchstens eine beschränkte Gültigkeit beigelegt werden kann.

Man hat dasselbe mehrfach¹⁾ dadurch zu stützen gesucht, dass man unter Anwendung „unendlich langer“ Säulen das Vorrücken einer Stelle bestimmter Concentration beobachtete. Aus den unter II angeführten Formeln (Fall $c = c$, $u_0 = 0$) ergibt sich, dass bei Gültigkeit des Fick'schen Gesetzes für das Vorrücken um die Strecke x während der Zeit t vom Anfang an die Gleichung:

$$\frac{x}{2\sqrt{kt}} = \text{const.}, \quad \text{also} \quad \frac{x}{\sqrt{t}} = \text{const.}$$

gelten müsste. Dieselbe ist in der That auch fast stets gut bestätigt gefunden worden. Man darf aber aus ihrem Bestehen nicht rückwärts auf die Gültigkeit des Fick'schen Gesetzes schliessen: denn sie besagt nur, dass die Concentration als Function von x und t diese Variablen nur in der Verbindung $x/\sqrt{t}$ enthält, und das ist, wie sich bald zeigen wird, auch im Falle anderer Grundgesetze möglich.

Die allgemeinste Annahme, die man über den Elementarvorgang der Hydrodiffusion machen darf, ist die, dass die aus einer Schicht Lösung in die benachbarte geringerer Concentration übertretende Salzmenge nur abhängig sei von den Concentrationen dieser beiden, nicht auch von denen der entfernteren Schichten; es ist:

$$dQ = q \cdot f(u, u + du) \cdot dt;$$

die Entwicklung nach dem Taylor'schen Satze liefert:

$$f(u, u + du) = f(u, u) + \left(\frac{\partial f(u, v)}{\partial v} \right)_{v=u} du + + +$$

oder, da natürlich $f(u, u) = 0$, so ist bei Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung zu setzen:

$$dQ = q \cdot \varphi(u) \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dt;$$

1) Detlefsen, Zeitschr. zur Förd. des physik. Unterr. 2. p. 249. 1885; Coleman, Proc. Edinb. Roy. Soc. 14. p. 374. 1887 und 15. p. 249. 1888; Chabry, Journ. de Phys. (2) 7. p. 114. 1888; Voigtländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 3. p. 316. 1889.

ist nun diese theoretisch abzuleitende Function $q(u)$ für $u = 0$ endlich, so lässt sie sich in eine nach ganzen positiven Potenzen von u fortschreitende Reihe entwickeln, von der in erster Annäherung schon die Glieder zweiter Ordnung nach u vernachlässigt werden können.

Es soll also im Folgenden der Versuch gemacht werden, die Beobachtungsergebnisse besser, als es bisher mit Hülfe des Fick'schen Gesetzes möglich war, darzustellen unter Anwendung des Grundgesetzes:

$$dQ = \pm qK(1 + xu) \frac{\partial u}{\partial x} dt,$$

und dabei die Zahlenwerthe der Constanten K und x für einige Stoffe zu ermitteln.

Hr. Nernst¹⁾ hat neuerdings im Verfolg der van 't Hoff-Arrhenius'schen Lösungstheorie das Grundgesetz der Hydrodiffusion abzuleiten gesucht. Danach sind die treibenden Kräfte gegeben theils durch den mit der Concentration veränderlichen „osmotischen Druck“, theils (bei Electrolyten) durch electrostatische Wirkungen der infolge der Dissociation der Molecüle auftretenden freien Electricität²⁾, während als Maass der Reibung, welche die im Lösungsmittel wandernden Theilchen (die Ionen der zersetzten und die unzersetzten Molecüle) erfahren, die von Hrn. Kohlrausch³⁾ aus der electrischen Leitungsfähigkeit und den Ueberführungszahlen berechneten, resp. diesen analoge Kräfte angenommen werden. Nach Hrn. Nernst ist im allgemeinsten Fall eines nur zum Bruchtheil α (Activitätscoefficient) dissociirten Electrolytes die aus einer Schicht mit der Molecularconcentration c (Anzahl der Grammmolecüle im Cubikcentimeter) in die benachbarte übertretende Salzmenge:

$$dQ = \pm q \cdot \left(\frac{1}{J_m} f''[c(1-\alpha)] \cdot \frac{\partial [c(1-\alpha)]}{\partial x} + \frac{1}{J_a} \frac{2u}{u+v} f'(c\alpha) \frac{\partial (c\alpha)}{\partial x} \right) m dt,$$

wenn m das Moleculargewicht, u und v die Beweglichkeit des Kation und Anion, wie sie Hr. Kohlrausch eingeführt, J_a

1) Nernst, Zeitschr. für physik. Chem. 2. p. 613. 1888.

2) Vgl. Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890.

3) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 145. 1879.

resp. J_m die Kräfte, die auf das Anion, resp. das unzersetzte Molecül wirken müssen, damit dasselbe unter den gegebenen Verhältnissen mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec. wandert, endlich $p = f(y)$ der den Gasgesetzen gehorchende osmotische Druck in seiner Abhängigkeit von der Concentration, $f'(y)$ dessen Differentialquotient.

Auf Grund dieser Theorie wäre also die oben eingeführte Function $\varphi(u)$ gegeben durch:

$$\varphi(cm) = \frac{1}{J_m} f'[c(1-\alpha)] \frac{d[c(1-\alpha)]}{dc} + \frac{1}{J_a} \frac{2u}{u+v} f'(c\alpha) \frac{d(c\alpha)}{dc}.$$

Sämmtliche hier auftretende Grössen α , u , v , J_a , J_m , f' sind als Functionen der Concentration c anzusehen, und man erkennt aus vorstehendem auch, dass die Natur der Function $\varphi(u)$ sehr wohl für die verschiedenen Stoffe derart verschieden sein kann, dass mit wachsendem u bald ein Wachsen, bald ein Abnehmen von $\varphi(u)$ statt hat. Die Ansicht von v. Wroblewski¹⁾, dass dies „mit den bisher bekannten Eigenschaften der Flüssigkeiten in keinen Zusammenhang zu bringen sei“, dürfte angesichts der neuen Lösungstheorie nicht mehr haltbar sein. Danach wird man denn auch für die Constante κ in der Entwicklung der Function $\varphi(u)$ je nach der Natur des Stoffes sowohl positive als negative Werthe zu erwarten haben.

Was die Constante K anlangt, so lässt sich diese nach obigem als Grenzwert der Function $\varphi(cm)$ für $c = 0$ leicht ermitteln. Nach Hrn. Arrhenius ist bei unendlicher Verdünnung die Dissociation vollkommen, also $\alpha = 1$, ferner ist $f'(0) = RT$, wo R die absolute Gasconstante, T die absolute Temperatur; mithin wird:

$$K = \frac{1}{J_a} \frac{2u}{u+v} RT;$$

drückt man noch J_a durch v aus, so erhält man z. B. für die Temperatur 18° C.:

$$K_{18} = \frac{u_{18} v_{18}}{u_{18} + v_{18}} \cdot 5,527 \text{ in cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. 13. p. 608. 1881.

Berechnung der Versuche nach dem erweiterten
Grundgesetz.

Aus dem oben aufgestellten Grundgesetz:

$$dQ = \pm q \cdot K (1 + \kappa u) \frac{\partial u}{\partial x} dt$$

ergibt sich zur Berechnung von u als Function von x und t die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K (1 + \kappa u) \frac{\partial u}{\partial x} \right].$$

Auf Grund dieser gilt es nun, für die verschiedenen Versuchsanordnungen die der Beobachtung zugänglichen Grössen zu berechnen.

I. Dies ist sehr leicht für den stationären Zustand, der bestimmt ist durch die Bedingung, dass zu allen Zeiten

$$\text{für } x = 0 \quad u = c_0, \quad \text{für } x = h \quad u = c_h \quad \text{sei.}$$

Aus der Differentialgleichung ergibt sich:

$$(1 + \kappa u) \frac{\partial u}{\partial x} = a,$$

und diese Constante a bestimmt sich weiterhin aus der Gleichung $u + (\kappa/2)u^2 = ax + b$ und obigen Bedingungen derart, dass:

$$a = \frac{c_h - c_0}{h} \left(1 + \kappa \frac{c_h + c_0}{2} \right);$$

Danach ergibt sich das Diffusionsproduct:

$$Q = q \cdot K \left(1 + \kappa \frac{c_h + c_0}{2} \right) \cdot \frac{c_h - c_0}{h} \cdot T,$$

also in einer Form, die mit der oben aus der Fick'schen Gleichung abgeleiteten dem Wesen nach übereinstimmt.

II. Geht man weiter dazu über, auch die Fälle in der Zeit variabler Diffusionsströme zu berechnen, so gilt es, die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = K \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{K\kappa}{2} \frac{\partial^2 (u^2)}{\partial x^2}$$

zu integrieren. Da eine strenge Durchführung dieser Aufgabe bisher wohl nicht möglich ist, so sieht man sich darauf angewiesen, ein Näherungsverfahren anzuwenden, und zwar ist dies auch nur für den Fall angängig, dass man es mit unendlich langen Cylindern zu thun hat. Der im Folgenden

eingeschlagene Weg ist zuerst wohl von Kirchhoff¹⁾ angegeben und zur Berechnung der Versuche über die Wärmeleitung fester Körper angewandt. Die Rechnung musste nur weitergeführt werden, um den Ausdruck für die vornehmlich beobachtete Grösse Q zu erhalten.

Der oben unter II besprochene Fall möge durch die Annahme $c = 0$ vereinfacht werden; es ist dann also die Versuchsanordnung ausgedrückt in den Bedingungen, dass für

$$\begin{aligned} t = 0 \quad \text{und} \quad 0 < x < +\infty \quad u &= u_0, \quad \text{für} \\ t = t \quad \text{und} \quad x = 0 \quad u &= 0, \quad \text{für} \\ t = t \quad \text{und} \quad x = \infty \quad \frac{\partial u}{\partial x} &= 0 \quad \text{sei.} \end{aligned}$$

Wäre $x = 0$, so hätte man als Integral der Differentialgleichung, wie oben erwähnt, unter diesen Bedingungen:

$$\bar{u} = u_0 \left[1 - U \left(\frac{x}{2\sqrt{Kt}} \right) \right];$$

für diese im Folgenden viel benutzte Function:

$$U(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta$$

(man bezeichnet $1 - U(z)$ meist als die Kramp'sche Transcendente) gelten die Formeln:

$$U(+z) + U(-z) = 2, \quad U(+\infty) = 0, \quad U(0) = 1, \quad U(-\infty) = 2, \\ \frac{dU}{dz} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2}, \quad \frac{d^2U}{dz^2} = +\frac{4}{\sqrt{\pi}} z e^{-z^2}, \quad \text{also} \quad \frac{d^2U}{dz^2} + 2z \frac{dU}{dz} = 0,$$

$$\int_0^z z U dz = \frac{z^2 U}{2} + \frac{1-U}{4} - \frac{z e^{-z^2}}{2\sqrt{\pi}},$$

$$\int_0^z z U^2 dz = \frac{z^2 U^2}{2} + \frac{1-U^2}{4} - \frac{U z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2\pi} (1 - e^{-2z^2});$$

um nun eine annäherungsweise Integration obiger Differentialgleichung zu ermöglichen, setze man in dem Glied, das den Factor x enthält, für u den im Fall $x = 0$ sich ergebenden Werth $\bar{u} = u_0(1 - U)$; dann kann man die nunmehr lineare Gleichung integrieren durch eine Function u , die x

1) Kirchhoff u. Hanseman, Wied. Ann. 9. p. 1. 1880; vgl. p. 22.

und t gerade wie die Function $\bar{u}$ nur in der Verbindung $z = x/2\sqrt{Kt}$ enthält; da dann:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{z}{t} \frac{du}{dz}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Kt}} \frac{du}{dz}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{4Kt} \frac{d^2 u}{dz^2},$$

$$\frac{\partial^2 (\bar{u})^2}{\partial x^2} = \frac{1}{4Kt} \frac{d^2 (\bar{u})^2}{dz^2},$$

so lässt sich die partielle Differentialgleichung umformen in die gewöhnliche:

$$\frac{d^2 u}{dz^2} + 2z \frac{du}{dz} = -\frac{x u_0^2}{2} \frac{d^2 (1-U)^2}{dz^2},$$

die nun zu integrieren ist durch den Ausdruck $u = A + BU$, wo die Functionen A und B von z sich bestimmen aus den Gleichungen:

$$\frac{dB}{dz} \frac{dU}{dz} = -\frac{x u_0^2}{2} \frac{d^2 (1-U)^2}{dz^2} \quad \text{und} \quad \frac{dA}{dz} = -U \frac{dB}{dz};$$

unter Berücksichtigung der oben verzeichneten Formeln für U erhält man:

$$B = \mathfrak{B} - x u_0^2 \frac{z^2}{2} + x u_0^2 z^2 U + x u_0^2 \frac{1-U}{2} - \frac{x u_0^2 z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - x u_0^2 U,$$

$$A = \mathfrak{A} + x u_0^2 z^2 U + x u_0^2 \frac{1-U}{2} - \frac{x u_0^2 z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - x u_0^2 z^2 U^2 - x u_0^2 \frac{1-U^2}{2} \\ + 2x u_0^2 \frac{U z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} + \frac{x u_0^2}{\pi} (1 - e^{-2z^2}) + \frac{x u_0^2}{2} U^2,$$

und danach:

$$u = \mathfrak{A} + \mathfrak{B} U - \frac{x u_0^2}{\sqrt{\pi}} z e^{-z^2} + \frac{x u_0^2}{\sqrt{\pi}} U z e^{-z^2} + \frac{x u_0^2}{\pi} (1 - e^{-2z^2}) - \frac{x u_0^2 U^2}{2};$$

die Integrationsconstanten $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ bestimmen sich durch die Versuchsbedingungen (in der Form, dass für $z=0$ $u=0$ und für $z = +\infty$ $u = u_0$ sein soll) derart, dass:

$$\mathfrak{A} = u_0 - \frac{x u_0^2}{\pi}, \quad \mathfrak{B} = \frac{x u_0^2}{2} + \frac{x u_0^2}{\pi} - u_0.$$

Um nun aus dem gewonnenen Integral das Diffusionproduct

$$Q = q K \int_0^T (1 + x u_{x=0}) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} dt$$

zu berechnen, hat man

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Kt}} \frac{du}{dz}$$

zu bilden; man findet:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} = \sqrt{\frac{u_0}{\pi K t}} \cdot \left(1 + \frac{x u_0}{2} - \frac{x u_0}{\pi}\right);$$

da überdies $u_{x=0} = 0$, so ergibt sich:

$$Q = 2 q u_0 \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right) x u_0\right] \cdot \sqrt{\frac{K T}{\pi}}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem auf Grund des Fick'schen Gesetzes abgeleiteten, so zeigen dieselben vollkommene Uebereinstimmung, wenn man setzt:

$$k = K \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right) x u_0\right]^2.$$

III. Auf ganz demselben Wege lässt sich die erweiterte Differentialgleichung integrieren für den oben unter III besprochenen Fall, der dargestellt ist durch die Bedingungen, dass:

$$\begin{aligned} &\text{für } t = 0 \quad \text{und} \quad 0 < x < +\infty \quad u = v_0, \\ &\text{für } t = 0 \quad \text{und} \quad -\infty < x < 0 \quad u = u_0 > v_0, \\ &\text{für } t = t \quad \text{und} \quad x = \pm \infty \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0; \end{aligned}$$

hier ist $n = v_0 + (u_0 - v_0/2) U$; man erhält als Integral:

$$\begin{aligned} u = & \mathfrak{A} + \mathfrak{B} U + \frac{x v_0 (u_0 - v_0)}{2 \sqrt{\pi}} z e^{-z^2} + \frac{x (u_0 - v_0)^2}{4 \sqrt{\pi}} U z e^{-z^2} \\ & + \frac{x (u_0 - v_0)^2}{4 \cdot \pi} (1 - e^{-2z^2}) - \frac{x (u_0 - v_0)^2}{8} (1 - U + U^2) - \frac{x v_0 (u_0 - v_0)}{4} (1 - U) \end{aligned}$$

$$\text{mit} \quad \mathfrak{A} = v_0 + \frac{x (u_0 - v_0)^2}{4} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right) + \frac{x v_0 (u_0 - v_0)}{4},$$

$$\mathfrak{B} = \frac{u_0 - v_0}{2} + \frac{x (u_0 - v_0)^2}{8} - \frac{x v_0 (u_0 - v_0)}{4},$$

daraus dann:

$$= q (u_0 - v_0) \cdot \left[1 - \frac{x}{4} (u_0 + v_0)\right] \cdot \left[1 + \frac{x u_0 + v_0}{2} + \frac{x^2 (u_0 - v_0)^2}{4} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\right] \cdot \sqrt{\frac{K T}{\pi}};$$

auch hier zeigt sich Identität mit der Fick'schen Darstellung, wenn man setzt:

$$= K \left[1 + \frac{x (u_0 + v_0)}{4} - \frac{x^2 u_0 v_0}{2} - \frac{x^2 (u_0 - v_0)^2}{4 \pi} - \frac{x^3 (u_0 + v_0) (u_0 - v_0)^2}{16} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\right]^2$$

Bedeutung des „Diffusionscoefficienten“.

Ueberblickt man jetzt die Ergebnisse, zu denen die Integration der erweiterten Differentialgleichung geführt hat, so zeigt sich, dass in allen Fällen die äussere Form der

Bei Versuchen mit endlichen Cylindern pflegt man k aus den nach Exponentialfunctionen fortschreitenden Darstellungen von Q zu berechnen. Es lässt sich aber noch eine andere Darstellung dieser Grösse geben, gegründet auf die bei der Fick'schen Annahme für den Diffusionsstrom gültigen Principien der Superposition und Reflexion. Im Fall IIIa, z. B. bei einem endlichen Cylinder von der Höhe $2h$, ergibt sich:

$$u = \frac{u_0}{2} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} (-1)^p \cdot U\left(\frac{x + p \cdot 2h}{2\sqrt{kt}}\right)$$

und daraus:

$$= qu_0 \sqrt{\frac{KT}{\pi}} \cdot \left(1 + 2 \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \cdot e^{-\frac{p^2 h^2}{kT}} - 2\sqrt{\pi} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \cdot \frac{ph}{\sqrt{kT}} \cdot U\left(\frac{ph}{\sqrt{kT}}\right) \right).$$

In dieser Form erscheint der Ausdruck für Q von dem für unendliche Cylinder gültigen ($Q = qu_0 \sqrt{hT/\pi}$) unterschieden nur durch einen Factor, den man je nach den Versuchsumständen ($h/\sqrt{kT}$) mit mehr oder weniger Recht als Correctionsfactor ansehen darf. Eben hierdurch ist es wohl gerechtfertigt, wenn man annimmt, dass auch auf Grund der erweiterten Differentialgleichung für den vorliegenden Fall Q sich in entsprechender Form darstellen lässt, nur dass die hier vorkommende Grösse k wieder eine complicirtere (im Hauptfactor und den Correctionsgliedern vielleicht etwas verschiedene) Bedeutung hat, die sich dann für den Grenzfall der unendlich langen Cylinder, wie dies oben gezeigt, ermitteln lässt.

Mit anderen Worten: Man wird dem für den Fall endlicher Cylinder berechneten Diffusionscoëfficienten dieselbe Bedeutung zuschreiben können, die für unendlich lange Cylinder im einzelnen abgeleitet worden ist. Den Zahlenwerth von k kann man natürlich statt aus vorstehender Darstellung von Q auch aus den Eingangs besprochenen (abgekürzten) Formeln berechnen.

Aus dem bisher Entwickelten ergibt sich als Richtschnur für die experimentelle Behandlung der Diffusionserscheinungen: Um die Stoffconstanten K und α abzuleiten, hat man gleiche Diffusionsversuche mit verschiedenen, in absolutem Maasse bekannten Anfangsconcentrationen (u_0)

auszuführen. Man erhält dann den Diffusionscoëfficienten k in seiner Abhängigkeit von u_0 , und indem man auf diese die oben abgeleiteten Formeln anwendet, etwa nach der Methode der kleinsten Quadrate die gesuchten Grössen K und α .

II. Experimentelle Untersuchungen.

Versuchsanordnung.

Nach den vorstehenden Gesichtspunkten habe ich i. physikalischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung und unter Leitung von Hrn. Professor Kundt im Laufe des vorigen Jahres Versuche über die Hydrodiffusion ausgeführt.

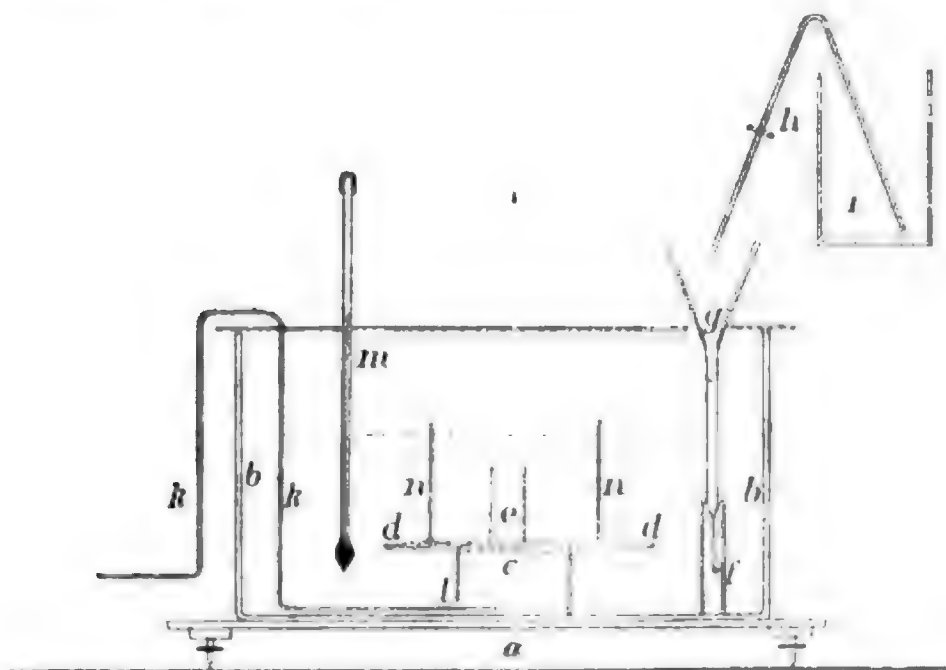
Um den Diffusionsvorgang gegen die Störungen zu schützen, die Strömungen infolge von Erschütterungen oder Temperaturverschiedenheiten mit sich bringen, wurden die Versuche in einem Kellerraum angestellt, vor dessen Fenster noch eine Heuschicht die Witterungseinflüsse möglichst abschwächen sollte. Es liess sich bei Vermeidung unnöthiger Erwärmungen erreichen, dass die Temperatur der Flüssigkeiten selbst durch 3—4 Tage sich um weniger als 1°C . veränderte. Bei der starken Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur ist Constanz der letzteren sehr wünschenswerth.

Die Versuchsanordnung selbst war genau die von S. von Wroblewski¹⁾ angegebene, die den Fall verwirklichen soll, dass aus einem anfänglich mit Lösung bekannter Concentration gefüllten Cylinder der gelöste Stoff durch das obere offene Ende in stets reines Lösungsmittel diffundirt.

Auf einem fest aufgestellten Tisch stand, getragen durch einen mit drei Stellschrauben versehenen Untersatz a , eine Glaswanne b von etwa 32 cm Länge und 15 cm Breite und Höhe, auf ihrem Boden in der Mitte festgekittet ein umgestülpter kleiner Glasnapf c , auf den wiederum eine längliche, gut ebene Glasplatte d aufgekittet war, die direct den Diffusionscylinder e trug. Die Zuleitung des Wassers geschah ganz wie bei v. Wroblewski durch einen in eine feine Spitze ausgezogenen und mit dieser in eine kleine Röhre f tauchen-

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. 13. p. 606. 1881.

den Trichter *g*. Dieser wurde seinerseits mittelst eines mit Quetschhahn verschliessbaren Hebers *h* aus einem höher stehenden Becherglas *i* gefüllt. Die Ableitung des Wassers aus der Wanne erfolgte durch einen zweiten feinen Heber *k*, der durch eine eingefeilte Rille *l* bis in den Glasnapf *c* geführt war. Seitlich vom Diffusionscylinder tauchte ein in Zehntel Grad getheiltes Thermometer *m* in die Flüssigkeit.



Zum besseren Schutz gegen Strömungen waren noch zu beiden Seiten des Cylinders mit der Wannenschmalseite parallel, aber kürzer als diese, zwei Glasplatten *nn* aufgestellt.

Die Einleitung und Beendigung der Diffusion geschah nun folgendermaassen: Der obere Rand des Cylinders wurde mittelst einer aufgesetzten Dosenlibelle durch die Stellschrauben des Untersatzes in horizontale Lage gebracht, dann die Wanne bis dicht unter jenen Rand mit destillirtem Wasser gefüllt und das ganze zum Temperatúrausgleich einige Stunden sich selbst überlassen. Danach wurde der Cylinder mit der zu untersuchenden Lösung von bekannter Concentration α_0 bis zur Bildung eines kleinen Meniscus gefüllt, und nunmehr geschah die weitere Zuleitung des Wassers in die Wanne nur noch durch den feinen Trichter; das Niveau stieg sehr langsam, und unter Wegspülung des Meniscus schloss sich endlich das Wasser über dem Cylinder, sodass dessen obere Oeffnung eine scharfe Trennungsfläche zwischen der Lösung und dem äusseren Wasser bildete,

durch die nun die Diffusion begann. Die Zuleitung wurde bald unterbrochen, sowie das Niveau etwa 1 bis 2 cm über dem Cylinder sich befand. Während der Diffusionsdauer (2 bis 4 Tage) wurde in bestimmten Zwischenräumen die Temperatur abgelesen, um das Mittel aus diesen Ablesungen als Versuchstemperatur zu nehmen. Um die Diffusion zu beenden, brauchte man nur den feinen Heber k in Thätigkeit zu setzen, sodass das Niveau, wiederum äusserst langsam, sank. Da die Ableitung unter dem Glasnapf her erfolgte, so waren Störungen durch dieselbe so gut wie ausgeschlossen. Nachdem die Oeffnung des Cylinders freigelegt war, wurde in demselben durch Umrühren eine gleichmässige Concentration u_1 erzeugt, und es handelte sich nun nur noch darum, diese ebenso wie u_0 zu messen.

Der beschriebene Apparat war in zwei Exemplaren hergestellt, um gleichzeitig unter denselben Verhältnissen, doch getrennt voneinander, zwei Lösungen der Diffusion unterwerfen zu können. Die Cylinder waren beiderseitig sorgfältigst senkrecht zur Axe abgeschliffen und dann auf kleine Glasplatten aufgekittet. Ihr Durchmesser war etwa 2,5 cm, die Glasdicke 0,8 mm, ihre Höhe wurde an vier Stellen des Mantels mit der Theilmaschine gemessen, sie war für je zwei Cylinder nahe gleich gewählt.

Man wird im allgemeinen gut thun, möglichst niedrige Cylinder zu benutzen, da dann in kürzerer Zeit eine grosse verhältnissmässige Concentrationsänderung im ganzen Cylinder eintritt.

Aus der zur Berechnung des Diffusionscoëfficienten k dienenden Formel ersieht man die vortheilhaftesten Verhältnisse. Die eingangs unter II besprochenen Gleichungen geben die in der Zeit T aus dem Cylinder ausgetretene Salzmenge:

$$Q = u_0 q h \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 k T} \right),$$

wofür, da stets $kT/h^2 > 0,22$ war, mit genügender Genauigkeit auch geschrieben werden kann:

$$Q = (u_0 - u_1) q h = u_0 q h \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 k T}{4h^2}} \right),$$

sodass also:

$$\frac{u_1}{u_0} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 k T}{4 h^2}}$$

und mithin:

$$k = \frac{4 h^2}{\pi^2 T} \cdot \epsilon \log \left(\frac{8}{\pi^2} \frac{u_0}{u_1} \right)$$

oder also:

$${}^{10}\log k = H - {}^{10}\log T + {}^{10}\log \left(E + {}^{10}\log \frac{C_0}{C_1} \right),$$

wo $H = {}^{10}\log (4 h^2 / \pi^2 {}^{10}\log e)$ eine mit der Cylinderhöhe gegebene Constante, und $E = {}^{10}\log 8 / \pi^2 = 0,9087902 - 1$, endlich C_0 und C_1 Grössen, die proportional sind u_0 und u_1 , also Anfangs- und mittlere Endconcentration im selben beliebigen Maasse gemessen.

Die procentuale Genauigkeit im Werthe von k ist danach grösser als die im Werthe von C_0/C_1 , wenn $C_0/C_1 > e \cdot \pi^2/8$, d. h. grösser als 3,35; bei meinen Versuchen wurde h und T stets so gewählt, dass im Mittel $C_0/C_1 = 3$.

Man hat der angewendeten Versuchsanordnung wohl den Vorwurf gemacht, dass durch sie die Bedingung, dass an der Oeffnung des Cylinders stets $u = 0$ sei, nicht genügend erfüllt werde. Gesetzt, es sei wirklich die Flüssigkeit über dem Cylinder nicht immer so gut wie frei von Salz, so wird man, um sich ein Urtheil über den Einfluss dieses Umstandes auf den Werth von k zu bilden, in erster Annäherung annehmen dürfen, dass bei $x = 0$ eine constante, gegen u_0 kleine, Concentration c herrsche; es ergibt sich dann allgemeiner aus den Gleichungen unter II:

$$k = \frac{4 h^2}{\pi^2 T} \epsilon \log \frac{8}{\pi^2} \frac{u_0 - c}{u_1 - c};$$

man ersieht daraus, dass es nur auf das Verhältniss von c zu u_0 , bzw. u_1 ankommt, und wenn für die verschiedenen zusammengehörigen Versuche u_0/u_1 nahe gleiche Werthe hat — was bei meinen Untersuchungen ziemlich gut erfüllt war —, so unterliegen auch die zu den verschiedenen u_0 gehörigen Werthe von k infolge der Vernachlässigung von c nahezu demselben Fehler, der im ungünstigsten Falle meiner Versuche auf $1/2$ Proc. geschätzt werden konnte. Der absolute Werth von k ist ja aber auch aus mannigfachen anderen Gründen nicht so genau.

Die der Diffusion unterworfenen Lösungen wurden aus

dem festen Salz mit bekanntem Procentgehalt p hergestellt, aus den Gerlach'schen Tabellen das zugehörige specifische Gewicht s entnommen, und danach die Concentration $ps/100 = u_0$ berechnet. Uebrigens wurde grosse Sorgfalt darauf verwendet, die Lösungen durch Schutz vor Verdunstung wirklich mit der Concentration zur Messung zu bringen, die dieselben im Augenblick des Beginns und Schlusses der Diffusion hatten. Die Dauer T der letzteren liess sich bis auf 2—3 Minuten vielleicht genau bestimmen.

Messung der Concentration auf photometrischem Wege.

Nach obigem braucht die Messung der Anfangs- und Endconcentration der Lösungen nur eine relative zu sein, man kann also als Maass der Concentration eine derselben proportionale, aus irgend einer Eigenschaft der Lösung abzuleitende Grösse benutzen. Nach dem Vorgange von von Wroblewski habe ich dazu die Absorption des Lichtes in farbigen Lösungen verwandt. Auf diese also beschränken sich meine Untersuchungen, und zwar habe ich auch noch von der Benutzung der organischen Farbstoffe abgesehen, da für diese die quantitativen Verhältnisse der Absorption noch eingehender Untersuchung bedürfen.

Bezeichnet man den Bruchtheil des von einer Schicht farbiger Lösung von der Dicke d durchgelassenen Lichtes mit s , so ist bekanntlich $s = e^{-\kappa d}$, wo κ eine von der Wellenlänge (λ) des betreffenden Lichtes, sowie von der Natur, Concentration (u) und Temperatur (ϑ) der Lösung abhängige Grösse, der Absorptionscoefficient. Die Verwendung dieser Grösse κ als Concentrationsmaass beruht nun auf dem von Beer¹⁾ aufgestellten Gesetze, dass dieselbe der Concentration u proportional sei: $\kappa = \alpha_{\lambda, \vartheta} \cdot u$; will man also das Verhältniss der Concentrationen zweier Lösungen desselben Stoffes bestimmen, so hat man nur für jede unter sonst gleichen Verhältnissen, d. h. bei gleicher Wellenlänge und Temperatur, die Grösse κ zu messen; da bei meinen Beobachtungen die Dicke d der durchstrahlten Schicht stets dieselbe war, so

1) Beer, Pogg. Ann. 86. p. 78. 1852.

konnte ich als Maass der Concentration auch die einfacher zu berechnende Grösse $\kappa \cdot d^{10} \log e = C$ verwenden. Die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes ausser Zweifel zu setzen, ist bei der Schwierigkeit der photometrischen Messungen nicht leicht; ich werde später eine im Verlauf meiner Untersuchungen angestellte Prüfung desselben mittheilen.

Die Messungen von C_0 und C_1 haben strenggenommen bei derselben Temperatur und zwar der betreffenden Versuchstemperatur zu geschehen; es genügt aber, wenn man dieselben bei wenig voneinander und der Temperatur des Versuchs verschiedenen Temperaturen vornimmt, und ich habe, um dann ein Mittel zur Correction zu haben, auch den Einfluss der Temperatur auf die Grösse C nach seinem ungefähren Werthe zu bestimmen gesucht (s. p. 698).

Die zusammengehörigen Absorptionsmessungen müssen ferner für Licht gleicher Wellenlänge angestellt werden; es erwies sich als unbedingt erforderlich infolge der starken Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge, zwischen der Messung von C_0 und C_1 das Fernrohr des Photometers auf dieselbe Spectralstelle eingestellt zu belassen. Wollte man nun gleichzeitig zwei Diffusionsversuche mit verschiedenen Anfangsconcentrationen anstellen, so durften diese nur etwa im Verhältniss von 1 zu 3 stehen, da sonst die Messung der vier zusammengehörigen Concentrationen durch die Absorption derselben Wellenlänge nicht mehr ohne grossen Schaden für die Genauigkeit bei der stärksten oder schwächsten durchzuführen war.

Die Lösungen wurden behufs photometrischer Untersuchung in ein kleines parallelepipedisches, aus Glasplatten mit Messingfassung zusammengesetztes, Absorptionsgefäss (von etwa 3,8 cm Höhe, 1,6 cm Breite und 1,04 cm Dicke im Lichten) gebracht, dessen untere Hälfte zum grössten Theil von einem sog. Schulz'schen Glasklotz von der Dicke d ausgefüllt wurde. Das Verhältniss des durch die obere und untere Hälfte durchtretenden Lichtes lieferte dann bei Berücksichtigung der Reflexion am Schulz'schen Klotz die Grösse $C = \kappa d^{10} \log e$. Natürlich wurde nach Möglichkeit dafür gesorgt, dass die Strahlen das Gefäss stets in derselben Richtung durchsetzten. Ein durch den dicht schlies-

senden Deckel eingeführtes kleines Thermometer zeigte direct die Temperatur der Lösung an.

Ein grosser Vorthail dieser optischen Concentrationsmessung besteht darin, dass man sehr kleine Mengen Lösung der Diffusion unterwerfen kann; 2—3 ccm genügen zur Füllung des Absorptionsgefässes.

Das Spectrophotometer von A. König; Gebrauch und Prüfung desselben.

Als Spectrophotometer diene zu meinen Messungen ein neueres, von Hrn. Prof. A. König, damals noch erstem Assistenten am physikalischen Institut, construirtes Instrument, von dem eine kurze Beschreibung in den Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Berlin ¹⁾ sich findet, das auch schon von Hrn. Stössel ²⁾ benutzt worden ist.

Für die freundliche Unterstützung beim Gebrauch desselben möchte ich Hrn. Prof. König auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank sagen.

Der Apparat beruht als Polarisationsphotometer auf denselben Principien wie der bekannte Glan'sche, unterscheidet sich von demselben aber dadurch, dass, nachdem durch ein Rochon'sches Prisma von den beiden Hälften des verticalen Doppelspaltes je zwei senkrecht zu einander polarisirte Bilder erzeugt sind, deren Zahl nochmals durch ein Zwillingsprisma in verticaler Richtung verdoppelt wird. Die Dimensionen desselben sind so gewählt, dass in der Brennebene des Fernrohres zwei Spectra sich decken, die von verschiedenen Spalthälften herrühren, senkrecht zu einander polarisirt sind und durch die verschiedenen Hälften des Zwillingsprismas hindurch gegangen sind. *Nach Abnahme des Oculars* erscheint dann das Gesichtsfeld in zwei übereinander liegende Halbkreise getheilt, die in jenem verschiedenen Licht leuchten. Der obere entspricht dem unteren Spalttheile, der untere dem oberen.

Fällt nun auf die beiden Hälften des Doppelspaltes Licht von der Intensität J_0 bzw. J_u , das beim Durchgang durch den Apparat durch verschiedene Absorption und Re-

1) Vom 22. Mai 1885 und 19. März 1886.

2) Stössel, Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich. p. 308. 1888.

flexion auf $J_0 x_0$ bzw. $J_u x_u$ geschwächt wird, so lassen sich durch ein um die Schnittlinie der beiden Polarisations Ebenen drehbares Nicol'sches Prisma diese Intensitäten ausgleichen, derart, dass $J_0 x_0 \sin^2 \alpha = J_u x_u \cos^2 \alpha$, also $J_0 x_0 / J_u x_u = 1 / \operatorname{tg}^2 \alpha$, wo der Drehungswinkel α des Nikols von derjenigen Stellung desselben gerechnet ist, bei welcher die untere Gesichtsfeldhälfte völlig dunkel erscheint. Eine derartige Messung ist zunächst bei directer Beleuchtung des Spaltes durch die Lampe vorzunehmen; es sei dann $\alpha = \alpha_0$; setzt man darauf das oben beschriebene Absorptionsgefäß so vor den Doppelspalt, dass die obere Grenze des Schulz'schen Klotzes vor der die beiden Spalthälften trennenden Blende liegt, so sind jetzt die Intensitäten des auffallenden Lichtes bzw. $J_0 s_0$ und $J_u s_u$; man erhält:

$$\frac{J_0 s_0 x_0}{J_u s_u x_u} = \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \alpha_m}, \text{ also } \frac{s_0}{s_u} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_m};$$

hierbei ist, wenn man die für beide Hälften des Absorptionsgefäßes gleiche Schwächung mit ρ bezeichnet:

$$s_0 = \rho e^{-2\kappa d}, \quad s_u = \rho(1 - \sigma)^2,$$

falls σ der an der Grenze zwischen Lösung und Glasklotz bei senkrechtem Einfall reflectirte Bruchtheil, mithin:

$$e^{-2\kappa d} = (1 - \sigma)^2 \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_m},$$

also:

$$C = \kappa d \cdot {}^{10}\log e = {}^{10}\log \operatorname{tg} \alpha_m - {}^{10}\log \operatorname{tg} \alpha_0 + {}^{10}\log \frac{1}{1 - \sigma};$$

das Correctionsglied ist nach der Fresnel'schen Formel zu schreiben: ${}^{10}\log(n+1)^2/4n$, wo n der Brechungsindex zwischen Lösung und Glas.

Was nun die Beobachtungsweise anlangt, so hat man zunächst zu beachten, dass der Hauptschnitt des Nicols sich doch nicht genau um die Schnittlinie der beiden Polarisations Ebenen dreht: man thut darum gut, die Stelle gleicher Helligkeit der beiden Gesichtsfeldhälften in allen vier Quadranten¹⁾ zu beobachten, wodurch man zugleich von der Bestimmung des Nullpunktes der Drehung entbunden wird.

Die Excentricität der Drehungsaxe des Nicols gegen

1) van de Sande-Backhuizen, Pogg. Ann. 145. p. 259. 1873.

den Theilkreis eliminirt man durch Ablesung an beiden mit dem Nikol festverbundenen Nonien (die noch 1' gaben).

Als Lichtquelle diente ein Triplexbrenner mit Thonmantel, dessen Licht durch eine Linse schwach divergirend austrat. Objectivspalt und Ocularblende waren bilateral verschiebbar, und es wurde dies zur Erreichung einer angemessenen Helligkeit benutzt, dann aber die Einstellung für alle zusammengehörigen Messungen unverändert gelassen. Um die Schwankungen im Werth des Intensitätsverhältnisses $J_0 x_0 / J_u x_u$ während der Beobachtungszeit einigermaassen unschädlich zu machen, wurde die Beobachtung schliesslich nach folgendem Schema vorgenommen: es wurde bestimmt zunächst α_0 in den Quadranten 1 und 2, dann α_m in 1 bis 4 (dazwischen drei Mal die Temperatur der Lösung abgelesen), endlich α_0 in 3 und 4, jede Einstellung zehn Mal hintereinander wiederholt. Die Dauer einer solchen Messung war etwa 1—1 $\frac{1}{4}$ Stunde; es sei noch bemerkt, dass der Werth von α_0 51—52° und nicht besonders constant war.

Die Genauigkeit der in dieser Weise angestellten photometrischen Messungen wurde von mir verschiedentlich geprüft und als recht befriedigend gefunden. Ich benutzte dazu die Absorption durch ein schwachgrünliches Rauchglas, das in Stücke zerschnitten wurde, um diese dann entweder einzeln oder zu mehreren aufeinander gelegt zu untersuchen.

Bedeutend im Folgenden die Indices der Schwächungsfactoren s die Nummer des betreffenden Glasstückes, so sind die Ergebnisse der Messungen, zunächst:

$$s_1 = 0,5090, \quad s_2 = 0,5064, \quad s_3 = 0,5197;$$

daraus berechnet sich:

$$s_1 \cdot s_2 = 0,2578, \quad s_1 \cdot s_3 = 0,2645, \quad s_2 \cdot s_3 = 0,2632,$$

während die directe Messung:

$$s_{1+2} = 0,2596, \quad s_{1+3} = 0,2686, \quad s_{2+3} = 0,2603$$

ergab; die Schwächung durch alle drei Platten aufeinander gelegt berechnet sich aus Vorstehendem in verschiedener Weise:

$$s_1 \cdot s_2 \cdot s_3 = 0,1340,$$

$$s_{1+2} \cdot s_3 = 0,1349, \quad s_{1+3} \cdot s_2 = 0,1360, \quad s_{2+3} \cdot s_1 = 0,1325,$$

während direct gefunden wurde:

$$s_{1+2+3} = 0,1361.$$

Die Genauigkeit der Messungen darf für den in Rede stehenden Zweck als genügend betrachtet werden, wenn man bedenkt, dass die procentuale Genauigkeit der Grösse $C = x d^{10} \log e$ nicht unbedeutend grösser als die von s , sobald die Absorption einigermaassen stark ist, sobald nämlich $s < 1/e$ also $< 0,37$.

Bei einer anderen Reihe ergab sich noch unter Annahme der Gleichheit der Platten und nach Correction wegen der mehrfachen Reflexion der Schwächungsfactor s einer Platte:

bei directer Messung, das eine Mal . . .	0,5271
„ „ „ das andere Mal . . .	0,5267
aus einer Messung für zwei Platten . . .	0,5262
„ „ „ „ drei Platten . . .	0,5275.

Eine dritte Beobachtungsreihe wurde in ganz gleicher Weise, d. h. mit den gleichen Glasstücken und für denselben Spectraltheil, wie es von mir mit dem König'schen Photometer geschah, von Hrn. Rathenau¹⁾ mit dem von ihm kürzlich beschriebenen Stenger'schen Sectorenphotometer ausgeführt.

Die Ergebnisse sind:

Plattenzahl	s nach Stenger	s nach König	Diff.
1	0,542	0,5367	+ 1 Proc.
2	0,291	0,2871	+ $\frac{1}{3}$ „
3	0,157	0,1558	+ $\frac{2}{3}$ „

Demnach zeigt sich ein constanter Unterschied von nur etwa 1 Proc., der wohl aus verschiedener Justirung zu erklären ist: eine bei der principiellen Verschiedenheit der beiden Photometer sehr bemerkenswerthe Uebereinstimmung.

Leider wird die aus Vorstehendem ersichtliche Genauigkeit der Messungen nicht unbedeutend vermindert, wenn es sich um die Untersuchung farbiger Flüssigkeiten handelt, zu der man dann das oben beschriebene Absorptionsgefäss benutzt. Zunächst hat, wie schon bemerkt, hier die Temperatur stärkeren Einfluss auf die Absorptionsgrösse, so dass man, um während der Messung einigermaassen eine constante Temperatur der Lösung zu erhalten, gut thut, zwischen diese und die Lampe ein Gefäss mit Alaunlösung einzuschalten.

1) Rathenau, Die Absorption des Lichtes in Metallen. Inaug.-Diss. Berlin 1889. p. 11.

Ferner wird die Absorption beeinflusst durch die in der Flüssigkeit suspendirten Staubtheilchen (Filtriren war ja unstatthaft) und endlich scheint auch die in Rechnung zu ziehende Reflexion am Schulz'schen Klotz mit der Zeit sich zu verändern. Ich erhielt fast stets bei zwei kurz nacheinander mit derselben Lösung angestellten Messungen die Absorption das zweite Mal etwas kleiner, trotzdem infolge der Temperaturerhöhung eher eine Vergrößerung hätte eintreten müssen.

Ich habe nun für jede Concentration die Absorptionsgrösse C zwei Mal hintereinander gemessen und das Mittel aus den Ergebnissen als die zur mittleren Temperatur gehörige Grösse C genommen.

Einfluss der Temperatur auf die Lichtabsorption von Lösungen.

Um die als Maass der Concentration benutzten Grössen C auf eine bestimmte Temperatur reduciren zu können, habe ich wenigstens für mittlere Concentration und Wellenlänge den Temperaturcoefficienten von C zu bestimmen gesucht. Quantitative Messungen derart liegen meines Wissens noch nicht vor, doch stimmen die Angaben von Melde¹⁾, Feussner²⁾, Glan³⁾ darin überein, dass für die wässerigen Lösungen einiger Farbstoffe und Salze, so auch der von mir untersuchten Salze $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ die Absorption mit steigender Temperatur wächst. Es wurde für eine bestimmte Concentration die Absorption von mir einmal in gewöhnlicher Weise unter Benutzung jenes Alaungefässes und infolge dessen bei einer Temperatur der Lösung von 16—20° C. gemessen, sodann nach Wegnahme des schützenden Gefässes, wodurch die Temperatur auf 30—36° C. stieg. Die Ergebnisse dieser Messungen enthält Tabelle I, die in der ersten Spalte die Bezeichnung des Salzes, in der zweiten die Wellenlänge des absorbirten Lichtes, in der dritten und vierten die Grösse C je für die nebenstehende Temperatur, in der fünften

1) Melde, Pogg. Ann. 126. p. 283. 1865.

2) Feussner, Ber. d. Berl. Acad. p. 144. 1865.

3) Glan, Wied. Ann. 3. p. 71. 1878.

endlich den danach berechneten Temperaturcoefficienten von C aufweist.

Tabelle I.

Stoff:	λ in $\mu\mu$	1.		2.		α
		ϑ	C	ϑ	C	
$K_2Cr_2O_7$ + aq.	498	20,6°	0,3327	36,6°	0,3410	0,00156
		18,5	0,3274	36,5	0,3387	192
$CuSO_4$ + aq.	623	16,3	0,3723	30,9	0,4012	532
		17,1	0,3730	33,0	0,4006	465

So ergibt sich im Mittel der Temperaturcoefficient der Grösse C :

für $K_2Cr_2O_7$ zu $+ 0,0017$,

„ $CuSO_4$ „ $+ 0,0050$,

gültig für Zimmertemperatur.

Prüfung des Beer'schen Gesetzes.

Die Grundlage für die Berechnung meiner Diffusionsversuche, das Beer'sche Gesetz, liess sich nun ohne besondere Messungen in folgender Weise prüfen. Bei zwei gleichzeitigen Versuchen wurden für die Anfangskonzentrationen u_0 , die ja in $g\,cm^{-3}$ bekannt hergestellt waren, die Absorptionsgrössen C stets bei derselben Wellenlänge gemessen. Ist das Beer'sche Gesetz richtig, so müssen also für zwei solche Concentrationen die Quotienten C/u_0 gleich sein. Tab. II zeigt, inwieweit dies der Fall war; sie enthält in der ersten Spalte die Bezeichnung des Salzes, in der zweiten die Concentration u_0 in $g\,cm^{-3}$ bei bestimmter Temperatur, in der dritten die Wellenlänge des absorbierten Lichtes, in der vierten die Grösse C reducirt für jedes Salz auf dieselbe Temperatur, in der fünften das Verhältniss C/u_0 , in der sechsten endlich die Differenz zwischen zwei zusammengehörigen Quotienten C/u_0 , die nach Beer gleich sein müssten.

Tabelle II.

Stoff	u_0	λ in $\mu\mu$	C	C/u_0	δ
$K_2Cr_2O_7$ + aq.	0,022 253	525	0,7097	31,89	— 1 %
	0,007 495 6		0,2413	32,19	
	0,009 455 9	520	0,4862	51,42	+ 1,8 „
	0,004 669 5		0,2359	50,52	
	0,002 486 8	494	0,5035	202,5	+ 2,3 „
	0,000 999 37		0,1977	197,8	

(Tab. II Fortsetzung.)

	u_0	λ in $\mu\mu$	C	C/u_0	δ
Cu SO ₄ + aq.	0,191 387	611	0,6419	3,354	— 0,4°
	0,097 78		0,3291	3,366	
	0,093 72	632	0,4901	5,230	— 0,1 "
	0,035 116		0,1838	5,234	

Die Abweichungen sind nur für die stark verdünnten Lösungen von Kaliumbichromat etwas gross, finden aber auch wohl gerade in dieser starken Verdünnung ihre Erklärung. Jedenfalls kann man aus Vorstehendem kein anderes Gesetz ableiten, und das Beer'sche ist darum als richtig angenommen.

Es sei noch bemerkt, dass ich die zur Berechnung von C nöthige Correction $^{10}\log(n+1)^2/4n$ nach ungefährrer Schätzung des Brechungsindex n genommen habe

für $K_2Cr_2O_7$ zu 0,0036, für $CuSO_4$ zu 0,0030;

dieselbe ist also nicht unbedeutend und erreicht für die kleinsten von mir gemessenen Grössen C (0,05) den Betrag von 6 Proc.!

Prüfung der Diffusionsanordnung.

Um mir ein Urtheil über die Zuverlässigkeit der Wroblewski'schen Versuchsanordnung zu bilden, stellte ich zwei Versuche mit Hülfe der beiden beschriebenen Apparate unter möglichst gleichen Umständen an, gleichzeitig, bei gleicher Temperatur, mit Cylindern von nahe gleichen Dimensionen, und vor allem mit gleicher Anfangsconcentration, die nun auch nur einer Doppelmessung unterzogen wurde.

Tab. III enthält für die beiden Versuche mit $K_2Cr_2O_7$ in der ersten Spalte die Cylinderhöhe h , in der zweiten die Dauer T , in der dritten das Verhältniss zwischen Anfangs- und Endconcentration C_0/C_1 , in der vierten den Diffusionscoefficienten in cm^2sec^{-1} ; die Versuchstemperatur war $19,18^\circ C$.

Tabelle III.

h in cm	T in sec.	C_0/C_1	k in cm^2sec^{-1}
3,371	320 280	2,7078	113,04 . 10 ⁻¹
3,433	319 740	2,6285	112,99 . "

Die Uebereinstimmung ist eine unerwartet gute und spricht sehr für die Wroblewski'sche Methode; nur ist zu bedenken, dass bei den weiteren Versuchen mit verschiedenen u_0 die Umstände für die Messung der Grössen C aus schon oben erörterten Gründen nicht so günstig sein konnten.

Ergebnisse der Versuche.

Nach den vorausgehenden Bemerkungen kann ich nunmehr zur Mittheilung der Ergebnisse meiner Diffusionsversuche schreiten.

Zu denselben dienten vier Cylinder, deren Höhen im voraus angegeben werden sollen:

Nr.	I	II	III	IV
cm	3,371	3,433	1,299	1,303

Die folgenden Tabellen enthalten in der ersten Spalte die Nummer des Versuches, in der zweiten die Temperatur ϑ , in der dritten die Anfangsconcentration u_0 in g cm^{-3} , in der vierten die Nummer des Cylinders, in der fünften die Versuchsdauer T , in der sechsten das Verhältniss C_0/C_1 , in siebenten endlich den Diffusionscoëfficienten.

Tabelle IV_a. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Nr.	ϑ	u_0 in g cm^{-3}	h	T in sec.	C_0/C_1	k_ϑ in $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$
1.	18,26°	0,022 257	I	320 340	2,6437	109,57 . 10^{-7}
2.	18,22	0,007 497	II	321 480	2,7321	118,13 . "
3.	18,75	0,002 487 3	I	320 220	2,8279	119,30 . "
4.	18,77	0,000 999 6	II	321 930	2,8876	126,18 . "
5.	11,72	0,009 458	I	324 450	2,4220	95,76 . "
6.	11,58	0,004 670 4	II	322 950	2,3985	98,38 . "

Tabelle IV_b. CuSO_4 .

Nr.	ϑ	u_0 in g cm^{-3}	h	T in sec.	C_0/C_1	k_ϑ in $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$
1.	13,42°	0,191 387	III	184 680	2,8289	30,73 . 10^{-7}
2.	13,39	0,097 780	IV	184 020	3,0627	34,00 . "
3.	14,28	0,093 721	III	184 860	3,2414	35,74 . "
4.	14,32	0,035 116	IV	183 750	3,5079	39,13 . "

Es gilt nunmehr, aus vorstehendem Beobachtungsmaterial die Stoffconstanten der Diffusion abzuleiten.

III. Die Constanten der Diffusion.

Einfluss der Temperatur auf die Diffusion.

Um die experimentell ermittelte Beziehung zwischen dem Diffusionscoëfficienten k und der Anfangsconcentration u_0 zur Berechnung der Constanten K und α verwerthen zu können, müssen die Grössen k für ein und dieselbe Temperatur bekannt sein, oder also zum Zweck der Reduction auf diese die Abhängigkeit der k von der Temperatur ϑ ; es hat sich gezeigt, dass man diese genügend genau durch eine lineare Function darstellen kann:

$$k_{\vartheta} = k_{\vartheta_0} (1 + \alpha_{\vartheta_0} [\vartheta - \vartheta_0]).$$

Was den Werth des Temperaturcoëfficienten α_{ϑ_0} anlangt, so hat schon Hr. Nernst¹⁾ darauf hingewiesen, dass eigentlich sämtlichen bisherige Erfahrungen darin übereinstimmen, dass derselbe für alle Salze in wässriger Lösung als nahe gleich angesehen werden kann.

Hr. de Heen²⁾ hat nach einer Methode, die zur absoluten Messung des k allerdings kaum geeignet sein dürfte, aus Beobachtungen in dem grossen Temperaturintervall von 12 bis 63° C. folgende Werthe des Temperaturcoëfficienten gefunden:

für	MgSO ₄	KNO ₃	NaCl	Na ₂ HPO ₄	K ₂ CO ₃
$\alpha_{60} =$	0,0119	0,0127	0,0121	0,0128	0,0127;

aus den Messungen von Hrn. H. F. Weber³⁾ im Intervall von 18 bis 45° C. berechnet sich:

$$\text{für ZnSO}_4 \quad \alpha_{60} = 0,0128;$$

nimmt man das Mittel aus vorstehenden sechs nahe gleichen Werthen, so findet man:

$$\alpha_{60} = 0,0125;$$

mit diesem Werthe stimmen die auf viel kleinere Intervalle bezüglichen, mehr schätzungsweisen Angaben von Schuhmeister⁴⁾, Long⁵⁾ und ebenso der von Hrn. Nernst⁶⁾ aus seiner Diffusionstheorie berechnete Werth gut überein. Zur

1) Nernst, Zeitschr. für phys. Chem. 2. p. 613. 1888.

2) de Heen, Bull. de l'Ac. Roy. de Brux. (3) 8. p. 219. 1884.

3) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 469 ff., p. 536 ff. 1879.

4) Schuhmeister, Wien. Ber. 79. p. 603. 1879.

5) Long, Wied. Ann. 9. p. 623. 1880; s. Nernst, l. c. p. 625.

6) Nernst, l. c. p. 622.

Umrechnung des Temperaturcoefficienten auf andere Ausgangstemperatur dient die Formel:

$$\alpha_{\vartheta_1} = 1 + \frac{\alpha_{\vartheta_0}}{\alpha_{\vartheta_0}} (\vartheta_1 - \vartheta_0) .$$

So findet sich z. B. aus obigem der meist angegebene, auf Zimmertemperatur bezogene Werth: $\alpha_{18} = 0,0263$, den ich als für alle Salze gültig angenommen und benutzt habe, ohne doch damit die absolute Constanz desselben behaupten zu wollen. Für die Säuren und Basen ist nach Hrn. Nernst $\alpha_{18} = 0,024$ zu setzen.

Berechnung der Constanten für $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$.

Mit Hülfe des Temperaturcoefficienten $\alpha_{18} = 0,0263$ sind die oben mitgetheilten Diffusionscoefficienten von $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ auf $18^\circ C$. umgerechnet.

Auf Grund der eingangs abgeleiteten, hier zuständigen Formel:

$$k_{18} = K_{18} \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n} \right) \kappa u_0 \right]^2 ,$$

die ich übrigens in der Form $\sqrt{k_{18}} = \sqrt{K_{18}} (1 + \lambda u_0)$ benutzte, lassen sich dann nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten K_{18} (in $cm^2 sec^{-1}$) und κ (in $g^{-1} cm^3$) ihrem wahrscheinlichsten Werthe nach finden.

Die Ergebnisse der Berechnung zeigen die Tabellen V, die in der ersten Spalte die Nummer des Versuches, in der zweiten die Anfangsconcentration u_0 , in der dritten den beobachteten Werth k_{18} , in der vierten den aus den unten stehenden Constanten berechneten Werth dieser Grösse, in der fünften endlich die Differenz zwischen beiden in Procenten enthalten.

Wegen der Veränderlichkeit von u_0 hängt auch κ in geringem Maasse von der Temperatur ab.

Tabelle V. $K_2Cr_2O_7$.

Nr.	u_0 in $g\ cm^{-3}$	k_{18} beob.	k_{18} berech.	Diff.
1.	0,022 257	$108,83 \cdot 10^{-7}$	$108,40 \cdot 10^{-7}$	+ 0,4 %
5.	0,009 458	114,70 "	115,70 "	- 0,9 "
2.	0,007 497	117,45 "	116,85 "	+ 0,5 "
6.	0,004 670 4	118,30 "	118,50 "	- 0,2 "
3.	0,002 487 3	116,99 "	119,79 "	- 2,4 "
4.	0,000 999 57	123,67 "	120,67 "	+ 2,5 "

Tabelle V_b. CuSO₄.

Nr.	u_0 in g cm ⁻³	k_{18} beob.	k_{18} berech.	Diff.
1.	0,191 387	34,94 . 10 ⁻⁷	34,64 . 10 ⁻⁷	+ 0,9 ‰
2.	0,097 780	38,69 „	39,44 „	- 1,9 „
3.	0,093 721	39,61 „	39,65 „	- 0,1 „
4.	0,035 116	43,33 „	42,83 „	+ 1,2 „

Die Werthe der Constanten sind:

$\alpha \begin{cases} \text{für K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 & K_{18} = 121,26 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}, & x = -13,48 \text{ g}^{-1} \text{cm}^3, \\ \text{„ CuSO}_4 & K_{18} = 44,79 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}, & x = -3,467 \text{ g}^{-1} \text{cm}^3. \end{cases}$

Die beobachteten Werthe schliessen sich der berechneten Curve gut an, und die obigen Bestimmungen dürften wohl zu den genauesten bisher ausgeführten zu zählen sein.

Da für K₂Cr₂O₇ die bei 11,7° beobachteten Werthe mit den bei 18—19° gefundenen vollkommen zusammenstimmen, so ist auch für dieses Salz der obige Temperaturcoëfficient als mit grosser Annäherung gültig erwiesen.

Berechnung von Versuchen früherer Beobachter.

Zur Vergleichung mit diesen meinen Messungen bieten sich, da K₂Cr₂O₇ bisher quantitativ noch gar nicht untersucht ist, nur Versuche über die Diffusion von CuSO₄, die Schuhmeister¹⁾ angestellt hat. Ich habe für diese mit Hülfe der eben als Ergebniss meiner Versuche mitgetheilten Constanten die Diffusionscoëfficienten nach Schuhmeister's Angaben über die Anfangsconcentration und Versuchstemperatur auf Grund der zuständigen Formel (III₂) berechnet und mit den beobachteten Coëfficienten verglichen, wie es nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle VI. Diffusion von CuSO₄ nach Schuhmeister.

Nr.	ϑ	u_0	k_{ϑ} beob.	k_{ϑ} berech.	Diff.
1.	4,6°	0,1285	23,55 . 10 ⁻⁷	22,15 . 10 ⁻⁷	+ 6,4 ‰
2.	5,3	0,17503	24,65 „	20,13 „	+ 18,8 „
3.	8,1	0,1770	24,54 „	22,23 „	+ 9,6 „
4.	8,1	0,08833	26,62 „	27,81 „	- 4,6 „

Der Unterschied zwischen dem beobachteten und dem berechneten Coëfficienten ist theilweise sehr beträchtlich, aber

1) Schuhmeister, l. c. p. 620.

leider sind eben die Versuche von Schuhmeister zu ungenau, als dass man bessere Uebereinstimmung verlangen könnte. Abgesehen davon, dass er zur Berechnung der Concentration nur das specifische Gewicht bestimmt und dazu aus den Gerlach'schen Tabellen den Procentgehalt entnimmt, was ja namentlich bei verdünnten Lösungen sehr unsicher ist, ist auch die durch die Diffusion eintretende Aenderung der Concentration im (unteren oder einzigen) Cylinder wegen dessen Höhe (10 cm) besonders bei langsam diffundirenden Salzen wie CuSO_4 so gering, dass ein Fehler von α Proc. im Werth des Concentrationsverhältnisses C_1/C_0 bisweilen einen solchen von $20 \cdot \alpha$ Proc. im Werth des nach der Formel:

$$k = \text{const.} \frac{h^2}{T} \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right)^2$$

berechneten Diffusionscoëfficienten nach sich zieht.

So ist z. B. der obige Werth desselben bei Versuch 1) das Mittel zwischen den aus Messungen für den oberen und unteren Cylinder ermittelten, so sehr verschiedenen Zahlen 21,18 und 25,93.

Leider finden sich unter den schon zahlreich vorliegenden Beobachtungen über Hydrodiffusion doch nur wenige Versuchsreihen, die — nach einwurfsfreien Methoden ausgeführt — eine Anwendung der oben ermittelten Formeln für den Diffusionscoëfficienten behufs Ableitung der Constanten gestatteten. Ich konnte zu diesem Zweck nur die wenigen von v. Wroblewski¹⁾ mitgetheilten Versuche und mit geringerer Sicherheit die eben im allgemeinen besprochenen von Schuhmeister benutzen.

Die ersteren, die sehr zuverlässig erscheinen (zur Bestimmung der Concentration ist der *Procentgehalt* ermittelt) und nach der eingehend beschriebenen Methode — Formel II, — ausgeführt sind, betreffen die Diffusion von NaCl bei $8,5^\circ \text{C}$. und sehr verschiedenen Anfangsconcentrationen. Ich habe aus ihnen wie oben bei meinen eigenen Versuchen die Constanten $K_{8,5}$ und α berechnet und aus diesen rückwärts wieder die Diffusionscoëfficienten. Tabelle VII, wie V eingerichtet, zeigt die Ergebnisse.

1) l. c. p. 611.

Tabelle VII. Diffusion von NaCl nach v. Wroblewski.

Nr.	u_0 in gcm ⁻³	$k_{8,5}$ beob.	$k_{8,5}$ berech.	Diff.
1.	0,0066808	$76,8 \cdot 10^{-7}$	$77,11 \cdot 10^{-7}$	- 0,4 ‰
2.	0,061037	80,8 "	80,36 "	+ 0,5 "
3.	0,200778	88,9 "	89,03 "	- 0,1 "

Die Constanten sind: $K_{8,5} = 76,714 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$, also:
 β $K_{18} = 102,26 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$, und $\alpha = + 2,118 \text{g}^{-1} \text{cm}^3$.

Mit diesen Constanten wurden nun für Schuhmeister's Versuche über NaCl die Coëfficienten berechnet.

Tabelle VIII, eingerichtet wie VI (in Spalte 1 die Bezeichnung der zuständigen Formel), diene zur eingehenden Vergleichung der in dieser Weise aus Wroblewski's Constanten berechneten mit den beobachteten Werthen.

Tabelle VIII. Diffusion von NaCl nach Schuhmeister.

Formel	Versuch Nr.	ϑ	u_0 in gcm ⁻³	k_{ϑ} beob.	k_{ϑ} berech.	Diff. in ‰
II _a	13.	16,9°	0,1367	$115,9 \cdot 10^{-7}$	$110,06 \cdot 10^{-7}$	+ 5,3
"	11.	13,7	0,2853	104,75 "	111,22 "	- 6,4
"	12.	15,1	0,2926	120,6 "	116,96 "	+ 3,1
"	14.	16,9	0,29275	124,1 "	123,0 "	+ 0,9
III _a	1.	7,7	0,1478	93,75 "	85,38 "	+ 9,0
"	3.	10,8	0,1423	96,64 "	94,54 "	+ 2,2
"	2.	8,3	0,3224	92,36 "	97,27 "	- 5,3
"	4.	10,8	0,2922	108,9 "	104,3 "	+ 4,2
"	6.	14,0	0,1400	104,3 "	104,17 "	+ 0,1
"	7.	15,2	0,13175	108,9 "	107,14 "	+ 1,7
"	9.	17,5	0,1322	120,6 "	114,18 "	+ 5,3
"	10.	17,5	0,2821	125,5 "	126,3 "	- 0,6
III	5.	10,8	0,2922	117,1 "	105,44 "	+ 10,0
"	8.	15,2	0,2826	124,8 "	119,43 "	+ 4,3
			0,2555			

Das Ueberwiegen der positiven Abweichungen scheint auf einen constanten Fehler im Betrag von etwa 2 Proc. hinzudeuten; die zufälligen Fehler erreichen dann höchstens den Betrag von 8½ Proc., was nach dem oben Erörterten nicht zu verwundern. Die Wroblewski'schen Coëfficienten, die noch Hr. Nernst glaubte ausschliessen zu sollen, lassen sich also auf Grund der Eingangs abgeleiteten Formeln als mit Schuhmeister's Messungen genügend übereinstimmend erweisen.

Zieht man noch Fick's¹⁾ Beobachtungen der stationären Diffusion von NaCl-Lösungen zum Vergleich heran, indem man seine Werthe in richtiger Weise²⁾ auf $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$ umrechnet und andererseits die Coëfficienten nach der Formel I

$$k = K[1 + \alpha / 2(c_0 + c_h)],$$

in der hier $c_0 = 0$, $c_h = 0,32 \text{ gcm}^{-3}$ zu setzen, ableitet, so ergeben sich die Fick'schen Werthe durchgängig um 10 bis 15 Proc. zu klein, während man bisher im Gegentheil Wroblewski's Zahlen als zu klein annahm.

Ich habe mich ferner bemüht, auch aus den übrigen Beobachtungen Schuhmeister's die Constanten so gut es ging abzuleiten. Es wurden zu diesem Zweck die von ihm aus gleicher Versuchsanordnung erhaltenen Diffusionscoëfficienten mit $\alpha_{18} = 0.0263$ auf 18°C. umgerechnet, dann ihre Abhängigkeit von der Anfangsconcentration graphisch dargestellt und durch Verlängerung der Curve bis zur Ordinatenaxe der Grenzwert K_{18} ermittelt. So glaube ich mit einer Unsicherheit von sehr wenigen Procenten folgende Werthe dieser Constanten angeben zu können:

γ	für	KCl	KJ	KBr	NH_4Cl	NaJ	LiBr
γ	$10^7 K_{18} =$	141,3	139,3	135,7	126	109,6	107,8

Die Curven für diese nahe verwandten Salze laufen sämtlich nahe parallel (am wenigsten bei NH_4Cl) und deuten also auf nahe gleichen, übrigens wie bei NaCl positiven, Werth der zweiten Constanten α .

Als Beispiel mögen die Coëfficienten für KJ angegeben werden, für das die meisten, allerdings im einzelnen auch unsichersten Werthe mitgetheilt sind. Tabelle IX zeigt das Wachsen von k mit wachsendem u_0 .

Tabelle IX. Diffusion von KJ nach Schuhmeister.

Versuch Nr. . . .	9 u. 12	3 u. 6	10 u. 13	11 u. 14	1 u. 2	4
u_0 in gcm^{-3} . . .	0,174	0,238	0,383	0,641	0,880	0,912
$10^7 k_{18}$ in $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$	155,0	160,5	172,8	184,6	208,9	213,3

Mit grösserer Unsicherheit lässt sich etwa noch aufstellen:

1) Fick, Pogg. Ann. 94. p. 73. 1855.

2) s. Stefan, Wiener Ber. 78. p. 970. 1878.

$$\delta \left\{ \begin{array}{l} \text{für} \\ 10^7 \cdot K_{18} = \\ x \end{array} \right. \begin{array}{ccccc} \text{K}_2\text{CO}_3 & \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{K}_2\text{SO}_4 & \text{Na}_2\text{SO}_4 \\ 70 & 50 & 127 & 112 \\ > 0 & > 0 & < 0 & < 0 \end{array}$$

Bei mehreren Salzen war es wegen zu geringer Verschiedenheit der Anfangsconcentrationen nicht möglich, eine Curve zu ziehen.

Bei den Versuchen von Hrn. Scheffer¹⁾ ist der Diffusionscoëfficient in anderer Weise ermittelt, als es in den Eingangs durchgeführten Rechnungen angenommen ist, und ich habe von ihrer Verwerthung abgesehen.

Gesetzmässigkeiten der Diffusionsconstanten.

An den wenigen im Vorstehenden angegebenen Diffusionsconstanten (α , β , γ , δ) lassen sich Gesetzmässigkeiten nur insoweit erkennen, als

Chlorid, Jodid und Bromid bei Kalium, also vermuthlich auch bei den verwandten Metallen, nahe gleichen Werth der Constante K_{18} ,

ferner die Chloride, Jodide, Bromide und Carbonate der einwerthigen Metalle *positive*, deren Sulfate sowie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und CuSO_4 *negative* Werthe des Concentrationscoëfficienten x aufweisen.

Beziehungen der Grössen, die die Diffusion gelöster Stoffe quantitativ bestimmen, zu anderen Stoffconstanten sind bereits mehrfach aufgestellt worden, indess meist mit geringem Erfolg.

So glaubten Schuhmeister²⁾ und de Vries³⁾ eine Parallelität zwischen dem Diffusions- und dem Reibungscoëfficienten constatiren zu können, indem, je kleiner der eine, um so grösser der andere; der Letztere wies auch darauf hin, wie gewisse Gruppen von Stoffen bei gleicher Diffusionsgrösse auch gleichen Werth des von ihm eingeführten „*isotonischen Coëfficienten*“, also des van 't Hoff'schen Coëfficienten i , besässen; Long⁴⁾ ferner führt Beziehungen zwischen dem Diffusionscoëfficienten, dem *Molecularvolumen* und der *Lösungswärme* an; aber zur Formulirung des Zusammenhangs ist es in allen diesen Fällen noch nicht gekommen.

1) Scheffer, Zeitschr. f. phys. Chemie. **2.** p. 390. 1888.

2) l. c. p. 625.

3) de Vries, Arch. Néerland. **20.** p. 36. 1886.

4) Long, Wied. Ann. **9.** p. 640. 1880.

Dagegen hat jüngst Hr. Nernst die schon längst vermuthete Beziehung der Diffusionsconstanten zu den aus der Untersuchung der Electrolyse abgeleiteten in der Eingangs erwähnten Weise formulirt. Die von ihm gegebene Gleichung lässt sich im Fall binärer Electrolyte mit einwerthigen Ionen schreiben:

$$K_{18} = n_{18} \cdot (1 - n_{18}) \cdot \lambda_{18} \cdot 5,527 \text{ in cm}^2 \text{sec}^{-1},$$

wenn n_{18} der Grenzwert der Ueberführungszahl des Anions, λ_{18} der Grenzwert des „spezifischen molecularen Leitungsvermögens“,

beide genommen für unendliche Verdünnung der Lösung bei 18° C. Die zweite Grösse ist für eine Reihe von Salzen von Hrn. Kohlrausch¹⁾ mit einer Genauigkeit von vielleicht 1—2 Proc. bestimmt worden, während die Ueberführungszahlen bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Concentration und Temperatur der Lösung noch wenig untersucht sind. Da aber die Genauigkeit des oben auftretenden Products $n(1 - n)$ selbst durch ziemlich bedeutende Unsicherheit im Werthe von n nur wenig beeinflusst wird — um so weniger, je näher n an $\frac{1}{2}$ liegt —, so wird man unbedenklich für n_{18} die für verdünnte Lösungen bei Zimmertemperatur erhaltenen Zahlen benutzen können, wie sie z. B. von Hrn. Kohlrausch²⁾ zusammengestellt sind.

Tabelle X zeigt, inwieweit die nach der Nernst'schen Formel berechneten Werthe von K_{18} mit den von mir aus den vorliegenden Beobachtungen abgeleiteten übereinstimmen.

Tabelle X.

Stoff	$10^7 \cdot \lambda_{18}$	n_{18}	$10^7 K_{18}$ berech.	$10^7 K_{18}$ beob.	Quotient
KCl . . .	122	0,515	168,6	141,3	1,19
KJ . . .	122	0,505	168,6	139,3	1,21
KBr . . .		0,514		135,7	
(NH ₄)Cl . .	121	0,510	167,2	126	1,33
NaCl . . .	103	0,623	133,8	102,3	1,31
NaJ . . .	(103)	0,60	136,6	109,6	1,25
LiCl . . .	96	0,70	111,4		
LiBr . . .		0,70		107,8	

Die letzte Spalte enthält den Quotienten aus dem be-

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 161. 1885. p. 198 u. 204.

2) Kohlrausch, l. c. p. 215.

rechneten und dem beobachteten Werthe von K_{18} ; danach fällt der erstere um 19—33, durchschnittlich also um 26⁰/₁₀ zu hoch aus. (Ueber die Li-Salze später.)

Da von einer Erklärung dieser Abweichung durch Beobachtungsfehler meiner Ansicht nach nicht die Rede sein kann, so wird man den Schluss ziehen müssen, dass die Nernst'sche Theorie den wirklich vorliegenden Verhältnissen noch nicht völlig gerecht wird. Bei der Berechnung des obigen Zahlenfactors 5,527 ist die wesentliche Voraussetzung gemacht, dass der „osmotische Druck“ auch zahlenmässig den Gasgesetzen folgt. Man könnte also geneigt sein, an der allgemeinen und uneingeschränkten Zulässigkeit dieser Annahme zu zweifeln. Dieselbe hat bisher in der Erfahrung nur geringe Bestätigung gefunden, nämlich durch die directen Messungen des osmotischen Druckes von Zuckerlösungen, wie sie Hr. Pfeffer¹⁾ ausgeführt hat.

Hr. van 't Hoff²⁾ hat zwar die Formeln für die moleculare Gefrierpunktserniedrigung und Dampfspannungsverminderung abgeleitet auf Grund der obigen Voraussetzung (dass nämlich der osmotische Druck eines gelösten Körpers und die Spannkraft eines Gases gleich gross sind, wenn beide bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Molecüle in der Volumeneinheit besitzen), aber zu denselben Resultaten ist Hr. Planck³⁾ gelangt auf rein thermodynamischem Wege, der von der Annahme einer Analogie zwischen Lösungen und Gasen vollkommen frei ist. Man wird also den van 't Hoff'schen Satz zwar als hinreichende, aber nicht als nothwendige Voraussetzung für die Berechnung der molecularen Gefrierpunktserniedrigung und Dampfspannungsverminderung anzusehen haben. Danach darf man denn auch aus der Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Theorie (wie sie seit der Einführung des Coëfficienten i durch Hrn. van 't Hoff und dessen physikalischer Deutung durch die Herren Arrhenius und Planck ganz allgemein erzielt worden ist) nicht rückwärts auf die unbedingte Gültigkeit der van 't Hoff'schen Annahme schliessen. Während die directe Bestimmung

1) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

2) van 't Hoff, Zeitschr. für physik. Chemie. 1. p. 481. 1887.

3) Planck, Wied. Ann. 32. p. 462. 1887.

des osmotischen Druckes bisher so grossen Schwierigkeiten begegnet, würde eben die Berechnung der Diffusionsconstanten nach der Nernst'schen Theorie und deren Vergleich mit der Erfahrung eine weitgehende, ganz allgemeine Prüfung der in Rede stehenden Frage ermöglichen. Betreffs der Li-Salze zeigt die obige Tabelle, dass, wenn man den für LiCl berechneten und den für LiBr beobachteten Werth von K_{18} direct vergleicht, was wohl nahe zulässig, dann hier ziemliche Uebereinstimmung herrscht. Die Li-Salze nehmen ja auch in mancher anderen Hinsicht eine Sonderstellung ein.

Jedenfalls möchte ich auf die Bedenken hingewiesen haben, die der in Tabelle X angestellte Vergleich gegen die äusserste Forderung der Theorie des osmotischen Druckes erwecken kann.

Aus dem Vorstehenden erhellt zur Genüge, dass die Untersuchung der Hydrodiffusion von grösster Wichtigkeit für die Entscheidung grundlegender Fragen aus dem Gebiete der Lösungstheorie.

Die vorliegende Arbeit sollte zeigen, wie man bei angemessener mathematischer Behandlung der Diffusionserscheinungen auf Grund sorgfältiger Versuche zur gesicherten Kenntniss der maassgebenden Grössen gelangen kann. Es musste anderen Untersuchungen überlassen bleiben, diese Grössen: die Diffusionsconstante K mit ihrem Concentrations- und Temperaturcoefficienten κ und α für eine grössere Reihe von Stoffen mit der nöthigen Sicherheit zu ermitteln. In der Herleitung dieser Constanten aus anderen desselben Stoffes wird dann eine jede Theorie der Hydrodiffusion reichste Gelegenheit finden, ihre Richtigkeit und Fruchtbarkeit zu prüfen und zu erweisen.

Zum Schlusse möchte ich nicht unterlassen, für die freundliche Anregung und Unterstützung, die Hr. Prof. Kundt meiner Arbeit hat stets zu Theil werden lassen, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank zu sagen.

Berlin, Physikal. Institut, im März 1890.

IV. *Bestimmung der Elasticitätsconstanten des brasilianischen Turmalines; von W. Voigt.*

(Auszugsweise mitgetheilt aus Nr. 7 der Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1890.)

Die bekannten Eigenschaften des Turmalines, durch Temperatur- oder Druckänderung electricisch erregt zu werden, geben den Bestimmungen seiner Elasticitätsconstanten ein ganz besonderes Interesse, denn offenbar ist ihre Kenntniss für die genaue Beurtheilung der bei Compression oder Erwärmung in ihm auftretenden Deformationen und Spannungen nothwendig. Ausserdem verspricht ihre Kenntniss einige Aufklärung darüber, ob die Polarität der Moleküle, welche wir zur Erklärung der elastischen Erscheinungen annehmen müssen, eine electricische ist, insofern sie in diesem Falle bei hervorragend pyroelectricischen Krystallen sich auch mit besonderer Stärke geltend machen müsste.

Geleitet durch diese Ueberlegungen habe ich schon seit Jahren versucht, für die Elasticitätsbeobachtungen genügendes Material von Turmalin zu beschaffen, aber erst vor Kurzem ist mir solches durch Vermittelung von Hrn. C. F. Pech in Berlin zugegangen.

Der sehr kostbare Turmalinkrystall, den ich ihm danke, stammt aus Brasilien und maass bei einer Länge von ca. 9 cm nahe 3 cm in der Dicke; beide Enden waren verbrochen, die Seitenflächen durch abwechselndes Auftreten des trigonalen und hexagonalen Prismas in bekannter Weise gestreift; der Querschnitt zeigte ungefähr ein gleichseitiges Dreieck. Die Farbe des Krystalles war tiefgrün und in grossen Strecken völlig homogen; in anderen deutete ein leichter Wechsel derselben auf schaaligen Aufbau in der Richtung der Hauptaxe. Sprünge waren leider mehrfach vorhanden und konnten wegen der dunkeln Färbung erst wahrgenommen werden, nachdem der Krystall in Platten resp. in Stäbchen zerlegt war; sie liessen sich demgemäss auch nur mit Schwierigkeit vermeiden.

Die zur Beobachtung benutzten Prismen hat Hr. Dr. W. Steeg und Reuter in Bad Homburg angefertigt.

Den Krystall denke ich mir wie gewöhnlich aufgestellt, wähle die Hauptaxe zur Z -Axe, eine Symmetrieebene zur YZ -Ebene und lasse die $+Y$ -Axe aus einer der um die $+Z$ -Richtung gelagerten Flächen des Rhomboëders $+R$ austreten. Bezeichne ich dann die Richtungscosinus der Länge L , Breite B , Dicke D des zu betrachtenden rechtwinkligen Prismas nach dem folgenden Schema:

	X	Y	Z
L	α	β	γ
B	α_1	β_1	γ_1
D	α_2	β_2	γ_2

so ist die Bezeichnung und Orientirung der benutzten Gattungen von Stäbchen durch folgende Zusammenstellung gegeben:

- I (0°) $\alpha = \beta = 0, \quad \gamma = 1, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = 0;$
 I ($+45^\circ$) $\alpha = 0, \quad \beta = \gamma = 1/\sqrt{2}, \quad \gamma_1 = 0;$
 I (-45°) $\alpha = 0, \quad -\beta = +\gamma = 1/\sqrt{2}, \quad \gamma_1 = 0;$
 II (90°) $\alpha = 1, \quad \beta = \gamma = 0, \quad \gamma_1 = 0, \quad \gamma_2 = 1;$
 II' (90°) $\alpha = 1, \quad \beta = \gamma = 0, \quad \gamma_2 = 0, \quad \gamma_1 = 1.$

Hierbei deutet I auf die Lage der Längsaxe im ersten Hauptschnitt, nämlich der Symmetrieebene, II auf die Lage im zweiten zum ersten normalen Hauptschnitt.

Bezüglich der für rhomboëdrisch-hemiëdrische Krystalle gültigen Formeln — welche auch auf den hemimorphen Turmalin anwendbar sind — verweise ich auf die gelegentlich der Untersuchung des Kalkspathes gegebene Zusammenstellung.¹⁾

Hier sei nur noch der Ausdruck für den Dehnungscoëfficienten E und den Drillungscoëfficienten T angeführt; es gilt nämlich:

$$(1) \quad E = s_{11}(1 - \gamma^2)^2 + s_{33}\gamma^4 + (s_{44} + 2s_{13})\gamma^2(1 - \gamma^2) + 2s_{14}\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2),$$

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} T &= s_{44} + (2(s_{11} - s_{12}) - s_{44})\gamma_2^2 + 4(s_{11} + s_{33} - s_{44} - 2s_{13})\gamma^2\gamma_1^2 \\ &\quad + 4s_{14}[(\gamma\beta_1 + \beta\gamma_1)(3\alpha\alpha_1 - \beta\beta_1) - \beta_2\gamma_2]. \end{aligned} \right.$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 39. p. 412. 1890. Dort finden sich alle Formeln, auf welche im Folgenden Bezug genommen wird.

$E = 1/E$, $T = 1/T$ sind die bezüglichen Dehnungs- und Drillungswiderstände.

Aus den obigen allgemeinen Werthen folgen die für die beobachteten Stäbchen gültigen speciellen:

$$(3) \begin{cases} E_0 = s_{33}, E_{\pm 45} = \frac{1}{4}(s_{11} + s_{33} + s_{44} + 2(s_{13} \mp s_{14})), E_{90} = E'_{90} = s_{11}, \\ T_{90} = 2(s_{11} - s_{12}), T'_{90} = s_{44}. \end{cases}$$

Sie gestatten die Bestimmung der s_{hk} oder „Elasticitätsmoduln“ aus den beobachteten Deformationscoëfficienten E und T ; aus ihnen folgen dann die eigentlichen Elasticitätsconstanten c_{hk} nach den Formeln:

$$(4) \begin{cases} c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{11} - c_{12} = \frac{s_{44}}{s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2}, \\ c_{13} = \frac{-s_{13}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{14} = \frac{-s_{14}}{s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2}, \\ c_{33} = \frac{s_{11} + s_{12}}{s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2}, & c_{44} = \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2}. \end{cases}$$

Die folgenden Beobachtungstabellen sind in derselben Anordnung und Bezeichnung aufgestellt, wie die entsprechenden in meinen früheren Arbeiten. Die Einheiten der Längen L des Stäbchens sind Millimeter, die der Breiten B und Dicken D Trommeltheile des Sphärometers, gleich $1/992,6$ mm. Die Art und Weise, wie die einzelnen Beobachtungen der Dimensionen zur Bestimmung der in Rechnung zu ziehenden Grössen verwerthet sind, ist früher auseinandergesetzt worden.

Die Bestimmung der Dimensionen und eines Theiles der Biegungen hat, wie schon früher, Hr. Dr. Drude ausgeführt.

Biegungen.

Die Einheiten für die Grösse der Biegungen η sind Millimeter der Beobachtungsscala, welche je $0,032954$ mm am Apparat entsprechen. Durch Combination der Beobachtung desselben Stäbchens in zwei Längen ist die Eindrückung η' der Schneiden bestimmt; (η') ist der der Berechnung zu Grunde gelegte Mittelwerth aus den auf verschiedene Stäbchen derselben Gattung bezüglichen Resultaten. P ist die in Grammen ausgedrückte Belastung.

Die Beobachtungen sind bei etwa 18° C. angestellt.

$$(0^\circ) \text{ Nr. 1. } L = 60,07, \quad B = 5825, \quad D = 998,6, \quad P = 105, \\ \eta = 198,5, \quad (\eta') = 1,05, \quad E = 16\,330\,000.$$

I (0°) Nr. 2.	$L = 60,07,$	$B = 5814,$	$D = 1001,2,$	$P = 105,$	
	$\eta = 197,5,$	$(\eta') = 1,05,$			$E = 16\,320\,000.$
I (0°) Nr. 3.	$L = 14,07,$	$B = 5461,$	$D = 758,8,$	$P = 105,$	
	$\eta = 7,2,$	$\eta' = 1,03.$			
	$L = 45,07,$	$\eta = 203,65,$	$(\eta') = 1,05,$		$E = 16\,340\,000.$
I (0°) Nr. 4.	$L = 14,07,$	$B = 5483,$	$D = 989,9,$	$P = 105,$	
	$\eta = 3,9,$	$\eta' = 1,08.$			
	$L = 40,07,$	$\eta = 66,15,$	$(\eta') = 1,05,$		$(E = 16\,030\,000.)^1)$
Gesamtmittel $E_0 = 16\,330\,000,$ $E_0 = 6,124 \cdot 10^{-8}.$					
Wahrscheinlicher Fehler $\pm 4000,$ $\pm 0,002.$					

I (+45°) Nr. 1.	$L = 28,07,$	$B = 4382,$	$D = 780,2,$	$P = 135,$	
	$\eta = 70,55,$	$(\eta') = 1,8,$			$E = 17\,150\,000.$
I (+45°) Nr. 2.	$L = 14,07,$	$B = 4398,$	$D = 785,1,$	$P = 135,$	
	$\eta = 10,6,$	$\eta' = 2,1.$			
	$L = 30,07,$	$\eta = 84,83,$	$(\eta') = 1,8,$		$E = 17\,070\,000.$
I (+45°) Nr. 3.	$L = 14,07,$	$B = 4393,$	$D = 790,8,$	$P = 135,$	
	$\eta = 10,02,$	$\eta' = 1,7.$			
	$L = 30,7,$	$\eta = 82,63,$	$(\eta') = 1,8,$		$E = 17\,180\,000.$
I (+45°) Nr. 4.	$L = 14,07,$	$B = 4378,$	$D = 781,5,$	$P = 135,$	
	$\eta = 10,35,$	$\eta' = 1,7.$			
	$L = 25,07,$	$\eta = 50,5,$	$(\eta') = 1,8,$		$E = 17\,170\,000.$
Gesamtmittel $E_{+45} = 17\,160\,000,$ $E_{+45} = 5,828 \cdot 10^{-8}.$					
Wahrscheinlicher Fehler $\pm 18000,$ $\pm 0,006.$					

I (−45°) Nr. 1.	$L = 34,07,$	$B = 4347,$	$D = 754,8,$	$P = 135,$	
	$\eta = 152,3,$	$(\eta') = 1,76,$			$E = 15\,600\,000.$
I (−45°) Nr. 2.	$L = 29,07,$	$B = 4346,$	$D = 763,4,$	$P = 135,$	
	$\eta = 92,5,$	$(\eta') = 1,76,$			$E = 15\,550\,000.$
I (−45°) Nr. 3.	$L = 14,07,$	$B = 4350,$	$D = 779,9,$	$P = 135,$	
	$\eta = 11,4,$	$\eta' = 1,79.$			
	$L = 32,07,$	$\eta = 115,55,$	$(\eta') = 1,76,$		$E = 15\,590\,000.$
I (−45°) Nr. 4.	$L = 14,07,$	$B = 4349,$	$D = 783,4,$	$P = 135,$	
	$\eta = 11,3,$	$\eta' = 1,73.$			
	$L = 34,07,$	$\eta = 137,7,$	$(\eta') = 1,76,$		$E = 15\,490\,000.$
Gesamtmittel $E_{-45} = 15\,560\,000,$ $E_{-45} = 6,427 \cdot 10^{-8}.$					
Wahrscheinlicher Fehler $\pm 17000,$ $\pm 0,007.$					

II (90°) Nr. 2.	$L = 14,07,$	$B = 4337,$	$D = 682,0,$	$P = 105,$	
	$\eta = 8,4,$	$\eta' = 1,56.$			
	$L = 23,07,$	$\eta = 31,7,$	$(\eta') = 1,5,$		$E = 25\,490\,000.$

1) Von der Berechnung des Mittelwerthes von E ausgeschlossen, da im Inneren des Stäbchens kleine Sprünge sichtbar waren.

II (90°) Nr. 3.	$L = 14,07,$	$B = 4302,$	$D = 682,2,$	$P = 105,$
		$\eta = 8,3,$	$\eta' = 1,42.$	
	$L = 23,07,$	$\eta = 31,77,$	$(\eta') = 1,5,$	$E = 25\ 610\ 000.$
II' (90°) Nr. 1.	$L = 14,07,$	$B = 5141,$	$D = 686,6,$	$P = 105,$
		$\eta = 6,8,$	$\eta' = 1,15.$	
	$\tilde{L} = 27,07,$	$\eta = 41,40,$	$(\eta') = 1,19,$	$E = 25\ 590\ 000.$
II' (90°) Nr. 2.	$L = 14,07,$	$B = 5148,$	$D = 690,0,$	$P = 105,$
		$\eta = 6,75,$	$\eta' = 1,23.$	
	$L = 28,07,$	$\eta = 45,07,$	$(\eta') = 1,19,$	$E = 25\ 710\ 000.$
II' (90°) Nr. 3.	$L = 27,07,$	$B = 5155,$	$D = 692,9,$	$P = 105,$
		$\eta = 40,45,$	$(\eta') = 1,19,$	$E = 25\ 430\ 000.$
Gesamtmittel $E_{90} = 25\ 570\ 000,$ $E_{90} = 3,911 \cdot 10^{-8}.$				
Wahrscheinlicher Fehler $\pm 34000,$ $\pm 0,005.$				

Die vorstehenden Werthe sind nun noch deswegen zu corrigiren, dass die beobachteten Stäbchen nicht genau die vorausgesetzten Orientirungen besaßen. Für die Gattungen I(0°) und II(90°) hat ein Fehler der Richtung der Längsaxe nur einen Einfluss von zweiter Ordnung, aber bei den Gattungen I(+45°) und I(−45°) kommt er wesentlich in Betracht.

Da Turmalin keine deutliche Spaltbarkeit besitzt, so war der beste Weg, den Fehler der Orientirung zu bestimmen, der, mit dem Anlegegoniometer den Winkel der für die Herstellung der Stäbchen durch eine parallel der Axe hergestellte Platte des Krystalles ausgeführten Schnitte gegen eine Längskante zu messen; dabei ist vorausgesetzt, dass die Orientirung der Stäbchen durch das Abschleifen nicht merklich geändert ist — eine Annahme, die bei einem so harten Material wie Turmalin nahezu erfüllt gewesen sein wird.

Die angestellte Messung ergab für die Gattung I(+45°) einen Winkel von $+44,5^\circ$,
für die Gattung I(−45°) einen Winkel von $-44,9^\circ$

zwischen der Längsaxe des Stäbchens und der Hauptaxe des Krystalles. Dem entspricht eine Correction von $+0,024 \cdot 10^{-8}$ für die erstere, von $-0,003 \cdot 10^{-8}$ für die letztere Gattung, sodass nunmehr folgendes System von Werthen resultirt:

$$\begin{aligned} E_0 &= (6,124 \pm 0,002) \cdot 10^{-8}, & E_{-45} &= (6,424 \pm 0,007) \cdot 10^{-8}, \\ E_{+45} &= (5,852 \pm 0,006) \cdot 10^{-8}, & E_{90} &= (3,911 \pm 0,005) \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Aus ihm folgen die Werthe der in Formel (1) auftretenden Aggregate der s_{hk} ; es ist nämlich:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} s_{11} = (3,911 \pm 0,005) \cdot 10^{-8}, \\ s_{33} = (6,124 \pm 0,002) \cdot 10^{-8}, \\ s_{14} = (0,572 \pm 0,009) \cdot 10^{-8}, \\ s_{11} + 2s_{13} = (14,517 \pm 0,014) \cdot 10^{-8}. \end{array} \right.$$

Demgemäss lautet jetzt das allgemeine Gesetz des Dehnungscoëfficienten für Turmalin:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = (3,911 \cdot (1 - \gamma^2)^2 + 6,124 \cdot \gamma^4 + 14,517 \gamma^2 (1 - \gamma^2) \\ \quad + 1,144 \cdot \beta \gamma (3\alpha^2 - \beta^2)) \cdot 10^{-8}. \end{array} \right.$$

Setzt man hierin:

$$\alpha = 0, \quad \gamma = \cos \psi, \quad \beta = \sin \psi,$$

so erhält man das Entsprechende für die Symmetrieebene des Krystalles; Maxima und Minima liegen etwa bei den Winkeln:

$$\psi_I = -35^\circ, \quad \psi_{II} = 0^\circ, \quad \psi_{III} = 25^\circ, \quad \psi_{IV} = 78,5^\circ,$$

und haben die Werthe:

$$E_I = 6,56 \cdot 10^{-8}, \quad E_{II} = 6,12 \cdot 10^{-8}, \quad E_{III} = 6,31 \cdot 10^{-8}, \\ E_{IV} = 3,96 \cdot 10^{-8}.$$

Fig. 1 stellt den Verlauf von E in der Symmetrieebene oder dem ersten Hauptschnitt dar.

Dehnungscoëfficient

im I. Hauptschnitt.

im II. Hauptschnitt.

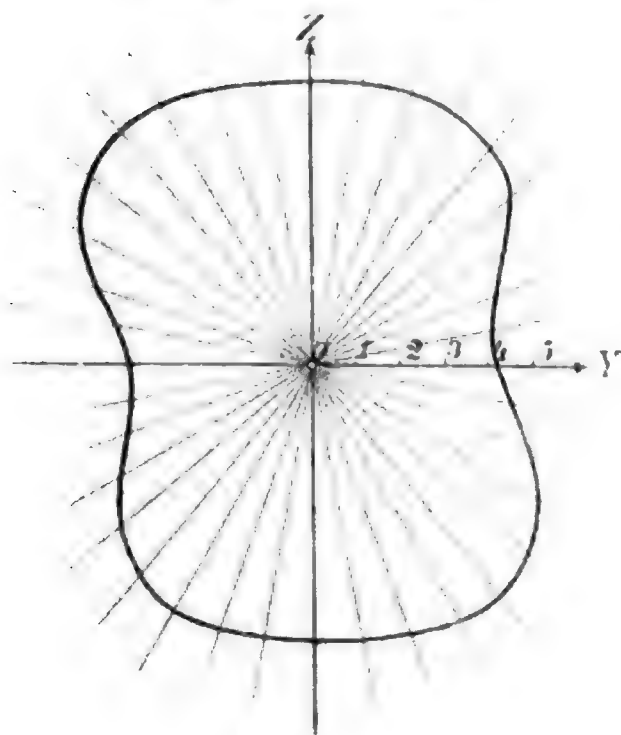


Fig. 1.

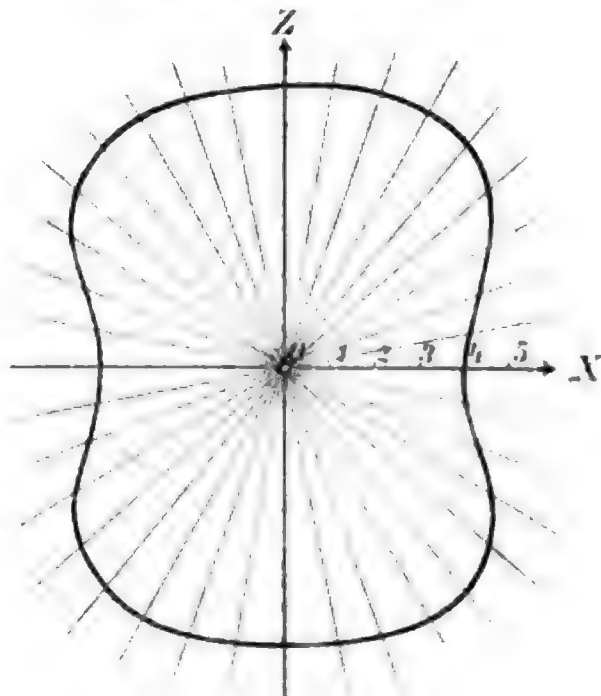


Fig. 2.

Setzt man in (6):

$$\beta = 0, \quad \gamma = \cos \psi, \quad \alpha = \sin \psi,$$

so resultirt das Gesetz für die Ebene normal zur Symmetrieebene oder den zweiten Hauptschnitt. Fig. 2 gibt die entsprechende Curve.

Drillungen.

Die Drillungsbeobachtungen stiessen bei den Stäbchen II (90°), deren Breitseiten normal zur Krystallaxe liegen, auf eine eigenthümliche Schwierigkeit.

An der einen Seite des Krystalles, dessen Querschnitt, wie oben gesagt, angenähert ein gleichseitiges Dreieck war, befand sich, wie es schien auf der ganzen Länge, eine etwas dunkler gefärbte Partie, welche gegen die Hauptmasse des Krystalles durch einige Flächen des hexagonalen Prismas begrenzt war. Längs dieser Flächen scheint eine Störung der Fortwachsung stattgefunden zu haben, und zwar war besonders an dem einen Ende des Krystalles die Verbindung eine unvollkommene, denn die erste normal zur Krystallaxe abgeschnittene Platte zersprang von selbst in zwei Theile längs dieser Grenze. Aus einer zweiten derartigen Platte wurden die ersten drei Stäbchen der Gattung II (90°) hergestellt, die beim Schleifen und Poliren den Zusammenhang behielten. Nr. 2 und 3 gaben bei den Biegungsbeobachtungen gut übereinstimmende Werthe für E , Nr. 1 wurde seiner geringen Länge wegen nicht gebogen.

Bei der Drillung gab Nr. 3 den grössten Werth für T . Nr. 2 einen viel kleineren und Nr. 1 zersprang längs einer der beschriebenen Grenzen bei einer Belastung, welche die beiden anderen Stäbchen bereits ausgehalten hatten. Da ich überdies in Nr. 2 mit der Lupe eine Störung in jener Grenze zu sehen glaubte, in Nr. 3 nicht, so nahm ich an, dass dieselbe von dem einen verbrochenen Ende des Krystalles her bis etwa in die Tiefe von Nr. 2 mit abnehmender Stärke sich fortgesetzt habe.

Um sichere Werthe für T zu erhalten, liess ich aus einer dritten Platte parallel einer anderen Kante noch drei Stäbchen (Nr. 4, 5, 6) herstellen. Freilich waren in denselben kleine Sprünge vorhanden, welche Nr. 6 völlig, Nr. 4 und 5

fast zur Hälfte unbrauchbar machten, aber die Reste gestatteten noch die Beobachtung und gaben mit Nr. 3 gut stimmende Werthe, welche, da die Stäbchen sichtlich ziemlich homogen waren, als die wahren der bezüglichen Orientirung entsprechenden zu betrachten sind. Nr. 3 und 5 als regelmässiger in der Form sind je zweimal, Nr. 4 als unregelmässiger nur einmal beobachtet.

Die Stäbchen der Gattung II' (90°) waren in der Farbe völlig homogen und gaben zu keinen Bedenken Anlass.

Bei den Drillungsbeobachtungen war der Abstand zwischen Spiegel und Scala 5174 mm, die Millimeter der Scala waren um 0,00374 zu gross; der mittlere Hebelarm, an welchem die Belastung $G + P$ wirkte (G das Gewicht der Waagschale), hatte die Länge von 36,80 mm. Die aus den Beobachtungen bei drei verschiedenen Belastungen berechneten einer Belastung P entsprechenden Verschiebungen σ an der Scala sind bereits von der Tangente auf den Bogen reducirt.

Bezüglich der Berechnung von T und T' verweise ich auf die früheren Arbeiten.

II (90°) Nr. 2.	$L = 18,89,$	$B = 4337,$	$D = 682,0,$	$P = 50,$	
		$\sigma = 87,73,$			$(T = 9\,870\,000.)^1)$
	$L = 18,07,$	$\sigma = 84,33,$			$(T = 9\,820\,000.)^1)$
II (90°) Nr. 3.	$L = 20,95,$	$B = 4303,$	$D = 682,1,$	$P = 50,$	
		$\sigma = 95,00,$			$T = 10\,190\,000.$
	$L = 19,17,$	$\sigma = 87,90,$			$T = 10\,070\,000.$
II (90°) Nr. 4.	$L = 11,93,$	$B = 5042,$	$D = 806,3,$	$P = 40,$	
		$\sigma = 22,37,$			$T = 10\,200\,000.$
II (90°) Nr. 5.	$L = 11,74,$	$B = 5057,$	$D = 826,7,$	$P = 50,$	
		$\sigma = 25,50,$			$T = 10\,210\,000.$
	$L = 10,91,$			$P = 40,$	
		$\sigma = 19,09,$			$T = 10\,140\,000.$
Gesamtmittel $T_{90} = 10\,160\,000,$					$T_{90} = 9,843 \cdot 10^{-8}.$
Wahrscheinlicher Fehler $\pm 1700,$					$\pm 0,016.$
II' (90°) Nr. 1.	$L = 22,68,$	$B = 5142,$	$D = 686,8,$	$P = 50,$	
		$\sigma = 121,1,$			$(T = 6\,668\,000.)^2)$

1) Von der Berechnung des Gesamtmittels nach Obigem ausgeschlossen.

2) Die Beobachtung war sichtlich durch mangelhaftes Einkitten des

	$L = 22,75,$	$\sigma = 119,8,$	$T = 6\,763\,000.$
II' (90°) Nr. 2.	$L = 23,84,$	$B = 5148,$	$D = 690,0,$
	$\sigma = 124,3,$	$P = 50,$	$T = 6\,738\,000.$
II' (90°) Nr. 3.	$L = 22,69,$	$B = 5156,$	$D = 692,9,$
	$\sigma = 117,0,$	$P = 50,$	$T = 6\,725\,000.$
Gesamtmittel	$T_{90}' = 6\,740\,000,$		
Wahrscheinlicher Fehler	$\pm 9000,$		
	$T_{90} = 14,837 \cdot 10^{-9}$		
	$\pm 0,019.$		

Eine Abweichung der Längsaxe der Stäbchen II (90°) und II' (90°) von der Richtung normal zur Symmetrieebene gibt nur einen Fehler zweiter Ordnung in den Werthen von T ; dagegen hat ein Fehler in der Orientirung der Querdimensionen grösseren Einfluss. Leider gibt es kein Mittel, deren Genauigkeit mit Schärfe zu prüfen, und man kann höchstens die Grössenordnung der Unsicherheit schätzen, welche infolge des erwähnten Umstandes den obigen Resultaten anhaftet.

Der Einfluss der Orientirung der Querdimensionen auf T folgt aus Formel (2), wenn man in ihr $\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$, $\gamma_2 = \cos \varphi$, $\beta_2 = \sin \varphi$ setzt, also bildet:

$$(7) \quad (T) = s_{44} + (2(s_{11} - s_{12}) - s_{44}) \cos^2 \varphi - 4s_{14} \sin \varphi \cos \varphi,$$

und dies nach φ differentiirt. Man erhält so:

$$(8) \quad \delta(T) = \left(- (2(s_{11} - s_{12}) - s_{44}) \sin 2\varphi - 4s_{14} \cos 2\varphi \right) \delta\varphi.$$

und, wenn man berücksichtigt, dass:

$$\text{für die Gattung II (90°) } \varphi = 0,$$

$$\text{für die Gattung II' (90°) } \varphi = \frac{\pi}{2}$$

ist,

$$\delta T_{90} = \delta T'_{90} = -4s_{14} \delta\varphi.$$

Bei Kalkspath blieb der Fehler $\delta\varphi$ laut der früher mitgetheilten Beobachtung unter 30'; bei Turmalin liegen die Verhältnisse insofern noch günstiger, als die prismatische Form des Krystalls die Schnitte normal zur Axe mit grosser Genauigkeit herzustellen gestattet. Macht man aber die ungünstige Annahme $\pm \delta\varphi = 30' = 0,0088$, so ergibt sich wegen $s_{14} = 0,572$ der absolute Werth von $\delta T = 0,020$, also nur wenig grösser als der directe Beobachtungsfehler. Dieser geringe Einfluss hängt damit zusammen, dass die Maxima

Stabchens in den Fassungen gestört und ist von der Berechnung ausgeschlossen.

und Minima von (T) für Winkel φ eintreten, die nicht allzuweit von den benutzten beiden abweichen; die Formel (8) ergibt nämlich, dass dieselben bei

$$\varphi = 12^\circ 18' \quad \text{und} \quad 102^\circ 18'$$

stattfinden.

Den ganzen Verlauf von (T) gibt die Figur (3) an; in ihr ist die Grösse des Drillungscoefficienten für ein rechteckiges Prisma, dessen Längsaxe in die Normale zur Symmetrieebene fällt, als Function der Richtung der kleineren Querdimension (D) aufgetragen.

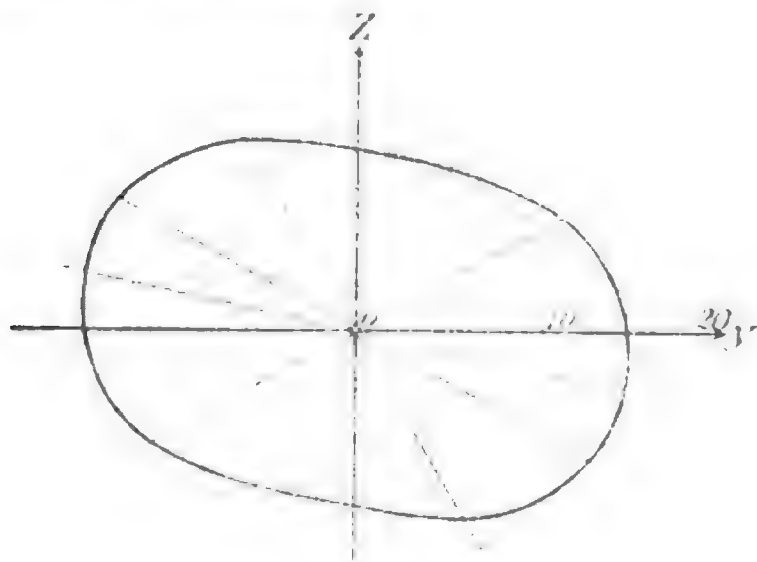


Fig. 3.

Die durch Drillungsbeobachtungen gefundenen Resultate sind nach Obigem also:

$$(9) \quad \begin{cases} 2(s_{11} - s_{12}) = (9,843 \pm 0,016) 10^{-8}, \\ s_{11} = (14,837 \pm 0,019) 10^{-8}; \end{cases}$$

sie ergeben zusammen mit den durch Biegung erhaltenen (5) alle in der allgemeinen Formel (2) für den Drillungscoefficienten T eines rechteckigen Prismas auftretenden Coefficienten und somit das allgemeine Gesetz selbst. Uebersichtlicher ist der Werth des Drillungscoefficienten T^0 für einen Kreiscylinder, welcher nur von der Orientirung der Längsaxe abhängt. Man erhält hierfür:

$$(10) \quad T^0 = (24,68 - 12,94\gamma^2 + 17,93\gamma^4 - 4,58\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2)) 10^{-8};$$

Figur 4 und 5 stellt den Verlauf dieser Function für den ersten und zweiten Hauptschnitt dar.

Drillungscoefficient

im I. Hauptschnitt.

im II. Hauptschnitt.

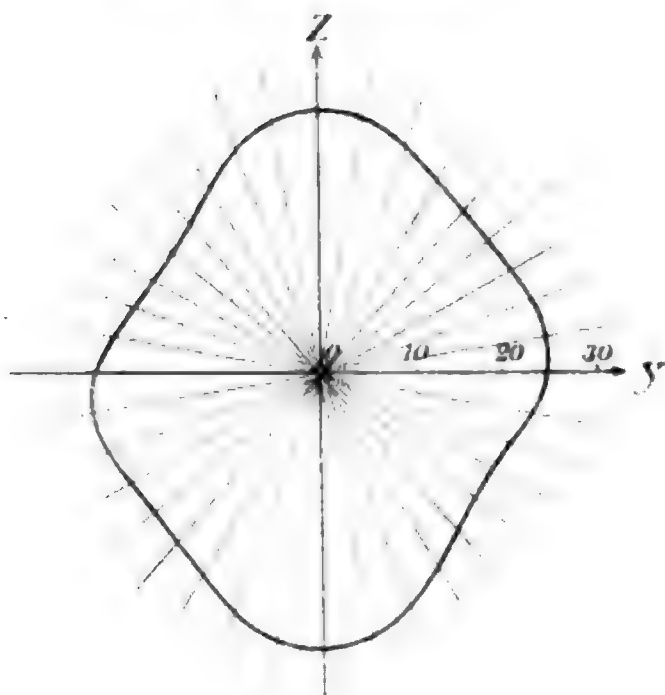


Fig. 4.

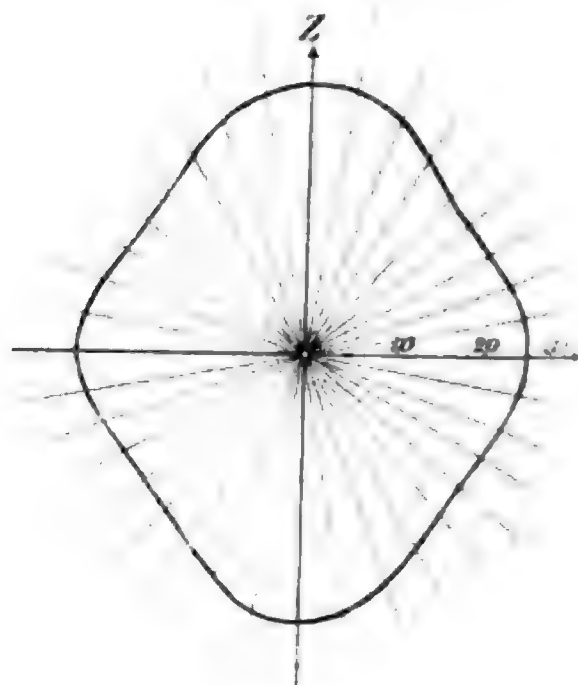


Fig. 5.

Resultate:

Aus den Werthen (5) und (9) folgt zunächst das ganze System der Moduln s_{hk} :

$$(11) \quad \begin{cases} s_{11} = (3,911 \pm 0,005) \cdot 10^{-8}, & s_{12} = -(1,011 \pm 0,009) \cdot 10^{-8}, \\ s_{33} = (6,124 \pm 0,002) \cdot 10^{-8}, & s_{13} = -(0,160 \pm 0,017) \cdot 10^{-8}, \\ s_{44} = (14,837 \pm 0,019) \cdot 10^{-8}, & s_{14} = +(0,572 \pm 0,009) \cdot 10^{-8}. \end{cases}$$

Hieraus ergeben sich die Coëfficienten der lineären Compression parallel den Coordinatenaxen bei allseitig gleichem Druck:

$$(12) \quad A_1 = A_2 = 2,74 \cdot 10^{-8}, \quad A_3 = 5,80 \cdot 10^{-8},$$

sowie desjenigen der cubischen Compression:

$$M = 11,28 \cdot 10^{-8}.$$

Die Elasticitätsconstanten c_{hk} erhalten folgende Werthe:

$$(13) \quad \begin{cases} c_{11} = 27,54 \cdot 10^6, & c_{12} = + 7,04 \cdot 10^6, \\ c_{33} = 16,38 \cdot 10^6, & c_{13} = + 0,90 \cdot 10^6, \\ c_{44} = 6,80 \cdot 10^6, & c_{14} = - 0,79 \cdot 10^6. \end{cases}$$

Alle vorstehenden Werthe gelten für brasilianischen Turmalin bei der Temperatur von ca. 18°C .

Bekanntlich verlangt die Poisson'sche Theorie, welche die elastischen Kräfte aus Wechselwirkungen zwischen nicht

polarisirten Moleculen ableitet, für alle Gruppen des hexagonalen Krystallsystems die Beziehungen:

$$c_{13} = c_{44}, \quad c_{11} = 3c_{12}.$$

Die zweite ist nicht erfüllt, wenn die Richtungen normal zur Hauptaxe Differenzen bezüglich der Attraction zeigen, die erste, wenn die Hauptaxe (Z) von der (X)- und (Y)-Axe abweicht.

Bildet man diese Werthe für die bisher von mir untersuchten hexagonalen Krystalle, so erhält man folgende Tabelle:

Beryll	$c_{13} = 6,74$	$c_{44} = 6,66$	$c_{11} = 27,46$	$3c_{12} = 29,40,$
Bergkrystall	$= 1,44$	$= 5,82$	$= 8,68$	$= 2,13,$
Kalkspath	$= 4,60$	$= 3,49$	$= 13,97$	$= 13,95.$
Turmalin	$= 0,90$	$= 6,80$	$= 27,54$	$= 21,12.$

Man erkennt, dass bei Beryll und Kalkspath beide Relationen theils genau, theils angenähert gelten; bei Turmalin ist besonders die erste, bei Bergkrystall auch die zweite nicht erfüllt. Die hierin liegende Analogie mit der pyroelectrischen Polarisation dieser Krystalle ist wohl nicht zufällig. —

Benutzt man die von Pfaff¹⁾ gegebenen Werthe der thermischen lineären Ausdehnungscoefficienten:

$$a_1 = a_2 = 7,73 \cdot 10^{-6}, \quad a_3 = 9,37 \cdot 10^{-6},$$

so folgen die Werthe der thermischen Drucke parallel den Axen:

$$(14) \quad q_1 = q_2 = 275,8, \quad q_3 = 167,5.$$

Die Unterschiede der isothermischen und adiabatischen Elasticitätsmoduln (s_{hk} und σ_{hk}) und Elasticitätsconstanten (c_{hk} und γ_{hk}) berechnen sich bei Einführung des Werthes der absoluten Temperatur $\Theta = 291$, des mechanischen Wärmeäquivalentes $A = 426\,000$, der Dichte des Turmalins²⁾ $\epsilon = 3,116 \cdot 10^{-3}$, der gewöhnlichen specifischen Wärme³⁾ $c = 0,245$, nach den früher gegebenen Formeln folgendermaassen:

1) F. Pfaff, Pogg. Ann. 107. p. 148. 1859.

2) E. Riecke, Gött. Nachr. 1885. p. 410.

3) E. Riecke, ib. p. 423.

$$(15) \quad \begin{cases} \gamma_{11} - c_{11} = \gamma_{12} - c_{12} = 0,068 \cdot 10^6, \\ \gamma_{13} - c_{13} = 0,052 \cdot 10^6, \quad \gamma_{33} - c_{33} = 0,031 \cdot 10^6, \\ \gamma_{14} - c_{14} = \gamma_{44} - c_{44} = 0; \end{cases}$$

$$(16) \quad \begin{cases} s_{11} - \sigma_{11} = s_{12} - \sigma_{12} = 0,0067 \cdot 10^{-6}, \\ s_{13} - \sigma_{13} = 0,0081 \cdot 10^{-6}; \quad s_{33} - \sigma_{33} = 0,0098 \cdot 10^{-6}, \\ s_{14} - \sigma_{14} = s_{44} - \sigma_{44} = 0. \end{cases}$$

Endlich findet sich die Differenz der specifischen Wärmen bei constanter Spannung c_p und bei constanter Deformation c_d :

$$c_p - c_d = 0,00128,$$

und ihr Verhältniss: $\frac{c_p}{c_d} = \alpha = 1,0052.$

Bemerkung. Hr. Elie¹⁾ hat versucht, die Anzahl der Constanten der rhomboëdrisch-hemiëdrischen Krystalle dadurch zu reduciren, dass er annahm, das elastische Potential besitze, auf die Kanten eines Rhomboëders — dessen Wahl er, wie es scheint, freilässt — als schiefwinklige Coordinatenachsen bezogen, die Rhomboëderflächen als analytische Symmetrieebenen.

So unwahrscheinlich diese Annahme von vornherein erscheint, so habe ich doch im Falle des Kalkspaths, wo wohl kein Zweifel darüber sein kann, dass, wenn überhaupt eines, so das *Spaltungsrhomboëder* eine ausgezeichnete Bedeutung besitzt, dieselbe unter Benutzung der früher von mir gefundenen Constantenwerthe durch Rechnung geprüft.

Die drei von Hrn. Elie selbst aufgestellten Bedingungen für die Zulässigkeit seiner Annahme führen auf die Widersprüche:

$$0,025 = -5,70, \quad 22,4 = -5,3, \quad 33,6 = -5,94,$$

woraus deren Unhaltbarkeit wohl klar hervorgeht.

Göttingen, am 5. Juli 1890.

1) B. Elie, Journ. de phys. (2) 5. p. 204. 1886.

V. Ueber die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion; von J. Stefan.

(Aus den Sitzungsber. der kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Cl. Bd. 98. Abth. IIa. vom 21. Nov. 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In der Abhandlung: Versuche über die Verdampfung¹⁾ habe ich neben anderen die sehr einfachen Versuche beschrieben, welche ich über die Verdampfung des Aethers und des Schwefelkohlenstoffs aus engen Röhren ausgeführt habe. Glasröhren von 2 bis 6 mm Durchmesser wurden bis nahe an den Rand mit der Flüssigkeit gefüllt und in einem luftigen Raume aufgestellt. Sowie die Flüssigkeit verdampft, sinkt ihr Niveau in der Röhre. Die Geschwindigkeit dieses Sinkens bildet ein Maass für die Geschwindigkeit der Verdampfung. Aus den Beobachtungen konnten unmittelbar zwei einfache Gesetze abgeleitet werden. Nach dem ersten ist die Geschwindigkeit der Verdampfung dem Abstand der Oberfläche der Flüssigkeit vom offenen Ende der Röhre verkehrt proportional, nach dem zweiten ist sie unabhängig vom Querschnitt der Röhre.

Die Anwendung der Theorie der Diffusion der Gase auf diesen Vorgang führte ebenfalls zu diesen zwei Gesetzen. Sie lieferte aber noch eine vollständige Bestimmung der Geschwindigkeit der Verdampfung durch eine Formel, welche die Beobachtung zur Bestimmung der Diffusionscoefficienten der Dämpfe zu verwerthen gestattet. Ich habe zuerst diese Coefficienten für die Dämpfe des Aethers und Schwefelkohlenstoffs und die Luft und für den Dampf des Aethers und Wasserstoff bestimmt. Später sind die Versuche von Winkelmann auf mehrere Reihen von Flüssigkeiten ausgedehnt und zur Bestimmung der Diffusionscoefficienten ihrer Dämpfe verwendet worden.

Aehnliche Versuche, wie über die Verdampfung, lassen

1) J. Stefan, Wien. Ber. 68. 2. Abth. p. 385. 1873.

sich auch über die Auflösung von festen Körpern in Flüssigkeiten ausführen. Ich will hier die Anordnung eines solchen Versuches beschreiben.

Es wurde ein Prisma von rechteckigem Querschnitt aus Steinsalz hergestellt. Die Höhe desselben betrug 30, die Dimensionen des Querschnittes waren 7 und 9 mm. Auf die vier Höhenflächen und auf die Bodenfläche wurden mit Canadabalsam Glasplatten aufgekittet, sodass nur die oberste Fläche des Prismas frei blieb. In eine der Glasplatten, welche die Höhenflächen bedecken, ist eine Millimetertheilung eingeätzt, deren Nullpunkt mit dem oberen Rande der Platte, also auch mit der oberen Fläche des Prismas zusammenfällt. An der Bodenplatte ist noch ein enges Glasrohr angekittet, welches erst mit derselben parallel, dann aber unter einem rechten Winkel nach aufwärts geht. Dieses Rohr kann in den horizontalen Arm eines Trägers eingespannt, und so das Prisma auf und ab bewegt werden.

Zu einem bestimmten Zeitpunkt wird das Prisma in ein hohes und weites Gefäss, welches mit Wasser gefüllt ist, eingetaucht. Es beginnt die Auflösung des Steinsalzes und der Fortgang derselben kann an der Scala mit Hülfe eines schwach vergrößernden Fernrohres beobachtet werden, da sich die Grenze zwischen dem noch ungelösten Steinsalze und der darüber befindlichen Flüssigkeit als eine scharfe, zu den Strichen der Theilung parallele Linie präsentiert.

Ein solcher Versuch wurde am 23. Juni Mittags begonnen und am 9. Juli Mittags abgeschlossen. Die folgende Tabelle gibt das Ergebniss desselben.

				<i>h</i>	
23. Juni	12 ^h	— ^m	Mittags	0,0	
24. "	12	—	"	6,3	39,69
25. "	12	—	"	9,0	41,31
26. "	12	—	"	10,9	37,81
27. "	12	—	"	12,6	39,95
28. "	3	30	Nachmittags	14,3	39,73
29. "	12	—	Mittags	15,4	38,24
30. "	12	—	"	16,6	38,40
1. Juli	6	—	Nachmittags	18,0	38,75
2. "	12	—	Mittags	18,8	39,25
4. "	12	—	"	20,8	39,60
5. "	6	—	Nachmittags	21,9	37,58
7. "	12	—	Mittags	23,4	38,83
9. "	12	—	"	25,0	38,72

Die Zahlen unter h geben in Millimetern die Tiefen an, bis zu welchen das Steinsalzprisma zu den eben angegebenen Zeiten aufgelöst war. Betrachtet man die am 24. und 27. Juni, 2. und 9. Juli, also nach 1, 4, 9, 16 Tagen gemachten Ablesungen 6,3, 12,6, 18,8, 25,0, so sieht man, dass sich diese sehr nahe, wie die Zahlen 1, 2, 3, 4, also wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten verhalten, welche vom Beginn des Versuches bis zum Datum der gemachten Ablesung verflossen sind. Dieses Verhalten ist nichts anderes, als der Integralausdruck des Gesetzes, dass die Geschwindigkeit der Auflösung dem Abstände der Oberfläche des Steinsalzes von dem Rande der dasselbe einschliessenden Platten verkehrt proportional ist.

In anderer Weise stellen die Zahlen der letzten Reihe dieses Gesetz dar. Ist h die zur Zeit t , h' die zur Zeit t' gemachte Ablesung, so ist h^2 der Zeit t , h'^2 der Zeit t' proportional, die Differenz $h'^2 - h^2$ durch $t' - t$ dividirt, ist somit eine constante Zahl. Die Zahlen der letzten Reihe sind so gebildet, dass von dem Quadrate jeder folgenden Ablesung jenes der vorhergehenden subtrahirt und die Differenz durch die Differenz der Beobachtungszeiten dividirt wurde. Man sieht, dass die so erhaltenen Quotienten von ihrem Mittelwerthe 39,02 nur wenig und keineswegs nach einer bestimmten Regel abweichen, dass insbesondere auf eine grosse Abweichung nach der einen Seite, eine grosse nach der anderen Seite folgt, der Grund derselben also auf einen Fehler der Beobachtung zurückgeführt werden kann.

Der Versuch wurde in einem von der directen Sonnenstrahlung nicht getroffenen Zimmer ausgeführt. Die Temperatur zeigte während der Dauer des Versuches nur geringe Schwankungen, sie hatte im Mittel die Höhe von 24° C.

Ausser den mitgetheilten Ablesungen wurden auch noch Beobachtungen in den ersten Stunden nach Beginn des Versuches gemacht. Es zeigte sich dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung. Der obere Theil des Prismas, in welchem das Steinsalz schon aufgelöst war, erschien, durch das Fernrohr betrachtet, ganz dunkel, der untere etwas heller. Es wurde notirt:

Um 1 ^h 30 ^m	bis 1 mm	dunkel,	tiefer bis 1,5 mm	hellgrau,
" 3 —	" 2	" "	" "	2,2 "
" 4 —	" 2,3	" "	" "	2,6 "
" 6 —	" 2,9	" "		

Durch diese Erscheinung ist die optische Wirkung der über dem Steinsalze befindlichen Lösung charakterisirt. Ich habe schon einmal darauf hingewiesen, dass eine von zwei parallelen verticalen Ebenen begrenzte Flüssigkeit, deren Dichte von unten nach oben abnimmt, dies ist bei der diffundirenden Salzlösung der Fall, ähnlich wirkt wie ein Prisma, dessen brechende Kante sich oben befindet.

Ich will hier noch über einen zweiten Versuch berichten, welchen ich angestellt habe, um zu zeigen, wie ganz anders der Process der Auflösung sich gestaltet, wenn die Abfuhr des gelösten Salzes in die äussere Flüssigkeit nicht durch Diffusion erfolgt, sondern durch Strömungen bewirkt wird. Es wurde ein eben solches Prisma, wie das oben beschriebene, hergestellt und in Wasser eingetaucht, aber mit der freien Steinsalzfläche nicht nach oben, sondern nach unten. Die folgende Tabelle enthält die gemachten Beobachtungen.

h				h			
8 ^h	0 ^m	0,0	3,8	8 ^h	45 ^m	12,8	4,3
	15	3,8	4,5	9	0	17,1	4,4
	30	8,3	4,5		15	21,5	4,1
	45	12,8			30	25,6	

Die Zahlen unter h geben wieder in Millimetern die Höhen, bis zu welchen das Steinsalz zu den voran notirten Zeiten aufgelöst war. Bei dieser Anordnung wurde also in $1\frac{1}{2}$ Stunden eine längere Steinsalzsäule gelöst, als bei dem früheren Versuche in 16 Tagen.

Die in der letzten Reihe angeführten Differenzen der aufeinander folgenden Ablesungen zeigen, dass man die Geschwindigkeit der Auflösung von der Distanz der Steinsalzfläche vom unteren Rande des Prismas als unabhängig annehmen kann. Ihr Werth ist nahe $= 17$ mm in der Stunde. Die Verschiedenheit der beiden Vorgänge tritt recht auffallend hervor, wenn man die Zeiten berechnet, in welchen eine Steinsalzsäule von grösserer Länge gelöst wird. Eine Säule von 1 m Mächtigkeit bedarf zur Auflösung von oben 70 Jahre, zur Auflösung von unten $2\frac{1}{2}$ Tage, und wächst

die erstere Zeit mit der Mächtigkeit im quadratischen, die letztere nur in einfachem Verhältniss.

Versuche der zweiten Art können dazu dienen, das Verhalten verschiedener Flächen eines Krystalles gegen sein Lösungsmittel zu prüfen. Die Versuche erster Art eignen sich zur Beantwortung einer solchen Frage nicht, hingegen können sie zum Studium der Diffusion der Salze durch ihre Lösungsmittel verwendet werden. Dazu ist es aber nöthig, den Vorgang selbst nach der Theorie der Diffusion berechenbar darzustellen. Diese Aufgabe bildet den Gegenstand des letzten Theiles der vorliegenden Abhandlung, in welchem auch die Auswerthung des Diffusionscoëfficienten des Chlornatriums und des Wassers enthalten ist. Derselbe wird $= 1,204$ gefunden unter Annahme des Centimeters als Längen- und des Tages als Zeiteinheit.

Diese Methode der Bestimmung von Diffusionscoëfficienten ist nicht auf solche Körper beschränkt, welche in grösseren Krystallen dargestellt, aus welchen also Prismen von ähnlichen Dimensionen, wie sie das Steinsalzprisma hatte, geschnitten werden können. Man kann in derselben Weise auch die Auflösung eines festen Körpers, der in Form eines Pulvers gegeben ist, beobachten. Bildet man aus einem solchen Pulver und seiner gesättigten Lösung ein gleichförmiges Gemisch oder einen Brei und füllt damit eine mit einer Theilung versehene Glasröhre, so lässt sich daran dieselbe Erscheinung beobachten, wie an dem Steinsalzprisma. Taucht man die Röhre mit dem offenen Ende nach oben in ein grosses, das Lösungsmittel enthaltendes Gefäss, so beginnt die Auflösung des Breies und mit dem Fortschreiten derselben wandert die Grenze zwischen dem Brei und der darüber befindlichen Lösung immer tiefer. Dieses Wandern ist messbar, da die Grenze, durch das Fernrohr beobachtet, als scharfe zu den Theilstrichen an der Glasröhre parallel laufende Linie erscheint. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Trennungsebene abwärts wandert, ist, wie bei dem früheren Versuche, dem Abstände derselben vom offenen Ende verkehrt proportional. Der Proportionalfactor ist jedoch grösser als in dem Falle, wenn statt des Breies dasselbe Salz als Krystall gelöst wird, und zwar um so grösser, je

kleiner die Menge des ungelösten Salzes im Brei ist. Diese Menge muss bekannt sein, wenn aus den Beobachtungen der Coëfficient der Diffusion abgeleitet werden soll.

In der eingangs citirten Abhandlung habe ich die Theorie der Verdampfung aus einer Röhre unter der Annahme entwickelt, dass die veränderliche Geschwindigkeit der Verdampfung für jede Zeit so gerechnet werden dürfe, als wäre zu dieser Zeit der dem gegebenen Niveau der Flüssigkeit entsprechende Beharrungszustand der Verdampfung vorhanden. Durch diese Annahme wird die Réchnung ausserordentlich vereinfacht, der dadurch herbeigeführte Fehler ist sehr klein und um so kleiner, je grösser die Dichte der Flüssigkeit im Vergleich zu jener ihres Dampfes ist. Die unter dieser Annahme abgeleitete Formel für die Geschwindigkeit der Verdampfung ist auch zur Berechnung der Diffusionscoëfficienten hinreichend genau. Das Problem lässt sich jedoch auch ohne diese Annahme lösen. Die Herstellung dieser exacten Lösung findet sich in dem zweiten Abschnitte der vorliegenden Abhandlung. Sie bildet eine neue Anwendung jener Erweiterung der Theorie der Wärmeleitung, welche diese durch die Theorie der Eisbildung erfahren hat. Die exacte Lösung des Problems der Verdampfung ist von besonderer Wichtigkeit deshalb, weil sie die Theorie des analogen Falles der Auflösung eines festen Körpers in sich schliesst.

Der folgende erste Abschnitt enthält einige Ausführungen, die schon in meinen älteren Abhandlungen enthalten sind. Ich habe dieselben hier aufgenommen, um dafür die Umwandlung der Gleichungen für die Diffusion der Gase in jene für die Diffusion der Flüssigkeiten, welche im dritten Abschnitte vorgenommen wird, kürzer und leichter verständlich fassen zu können.

1. Ueber die Theorie der Diffusion der Gase.

Die Gleichungen, welche zur Berechnung der Versuche über die Diffusion der Gase dienen, sind zuerst von Maxwell¹⁾ entwickelt worden, und zwar auf Grund einer speciellen

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) 35. p. 199. 1868.

Annahme über die Natur der Gase. Nach dieser Annahme ist ein Gas als ein System von Punkten zu betrachten, zwischen welchen der fünften Potenz der Distanz verkehrt proportionale Abstossungen thätig sind.

Ich habe darauf¹⁾, um die Einführung dieser Gleichungen in den Lehrgang der Hydrodynamik zu erleichtern, und um dieselben auch auf die Diffusion der Flüssigkeiten ausdehnen zu können, das Resultat der Maxwell'schen Rechnungen in einen einfachen Satz zusammengefasst und diesen in Verbindung mit dem Dalton'schen Princip, welches das Gleichgewicht eines Gasgemenges bestimmt, als Grundlage für den neuen Theil der Hydrodynamik gewählt. Dieser Satz ist folgender:

In einem Gasgemenge erfährt jedes einzelne Theilchen eines einfachen Gases, wenn es sich bewegt, von jedem anderen Gase im Gemenge einen Widerstand, welcher der Dichte des anderen Gases und der relativen Geschwindigkeit beider proportional ist und mit der letzteren gleiche Richtung hat. Der auf alle Theilchen des ersten Gases, welche in einem Volumenelement sich befinden, entfallende Widerstand ist der Anzahl dieser Theilchen, also ebenfalls der Dichte des ersten Gases in diesem Elemente proportional.

Bewegt sich also in einem Gemenge von zwei Gasen das erste Gas etwa parallel der Axe der x mit der Geschwindigkeit u_1 , das zweite mit der Geschwindigkeit u_2 , ist ρ_1 die Dichte des ersten, ρ_2 die des zweiten Gases in dem Volumenelemente $dx dy dz$, so erfahren die darin enthaltenen Theilchen des ersten Gases einen Widerstand, welcher durch $A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2) dx dy dz$ ausgedrückt werden kann. A_{12} bedeutet einen von der Natur der beiden Gase, die in dem Gemenge sich befinden, und von der Temperatur des Gemenges abhängigen Coëfficienten.

Die erste der hydrodynamischen Gleichungen erhält demnach für ein Gemenge von zwei Gasen folgende Gestalt:

$$(1) \quad \rho_1 f_1 = \rho_1 X_1 - \frac{dp_1}{dx} - A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2).$$

f_1 bedeutet die Beschleunigung, p_1 den Partialdruck des

1) J. Stefan, Wien. Ber. 63. II. Abth. p. 63. 1871.

ersten Gases, X_1 die auf die Einheit seiner Masse parallel der Axe der x wirkende äussere Kraft.

Aus dieser Gleichung erhält man die analoge für das zweite Gas durch Vertauschung der Indices 1 und 2, wobei man die Relation $A_{12} = A_{21}$ zu beachten hat. Diese Relation ergibt sich aus folgender Betrachtung. Der Widerstand, welchen ein Gas bei seiner Bewegung durch ein anderes erfährt, ist die Bewegungsgrösse, welche von den Theilchen dieses Gases auf die des anderen in der Zeiteinheit übertragen wird. Für das zweite Gas ist dann als Widerstand dieselbe Bewegungsgrösse aber mit dem entgegengesetzten Zeichen in die Rechnung zu stellen. Wenn sich beide Gase in gleicher Richtung bewegen, und u_1 grösser ist als u_2 , so ist der Widerstand, den das erste Gas von dem zweiten erfährt, eine seiner Bewegung entgegen wirkende Kraft, für das zweite Gas aber bedeutet in diesem Falle der Widerstand, den es vom ersten erfährt, nicht einen Widerstand im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes, sondern eine Kraft, welche mit der Bewegung gleich gerichtet ist. Nur wenn die beiden Gase gegeneinander sich bewegen, verzögert jedes das andere in seiner Bewegung.

Ähnlich der Gleichung (1) sind auch die Gleichungen für die Bewegung parallel den zwei anderen Coordinatenachsen beschaffen. Ich will dieselben nicht aufschreiben, weil im Folgenden nur solche Fälle betrachtet werden, in welchen die Bewegung der Axe der x parallel geht und nur Function dieser Variablen und der Zeit t ist. Auch von der Wirkung einer äusseren Kraft soll abgesehen werden.

Die Diffusion der Gase geht auch bei bedeutenden Gefällen der Partialdrucke sehr langsam vor sich, der Diffusionswiderstand ist sehr gross. Dagegen sind die Producte aus den Dichten in die Beschleunigungen kleine Grössen. Wenn man diese vernachlässigt, so nehmen die Gleichungen eine sehr einfache Form an. Die Gleichung (1) und die analoge für das zweite Gas reduciren sich auf:

$$(2) \quad \frac{dp_1}{dx} + A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2) = 0, \quad \frac{dp_2}{dx} + A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_2 - u_1) = 0.$$

Die Summe dieser zwei Gleichungen gibt:

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{dp_2}{dx} = \frac{dp}{dx} = 0.$$

Die Summe der Partialdrucke, oder der Gesamtdruck des Gemenges, welcher mit p bezeichnet wird, ist von x unabhängig, hat also im Diffusionsraume überall denselben Werth.

Zu den Gleichungen (2) kommen noch die Continuitätsgleichungen, welchen den Zuwachs der Dichte jedes Gases in einem Elemente durch die Bewegungsmenge desselben bestimmen. Sie sind:

$$(3) \quad \frac{d\rho_1}{dt} + \frac{d(\rho_1 u_1)}{dx} = 0, \quad \frac{d\rho_2}{dt} + \frac{d(\rho_2 u_2)}{dx} = 0.$$

Ich will an Stelle der Dichten und der Partialdrucke zwei neue Variable n_1 und n_2 einführen. n_1 soll die Anzahl der Molecüle des ersten Gases in der Volumeneinheit bedeuten, n_2 die analoge Bedeutung für das zweite Gas haben. Sind m_1 und m_2 die Massen der Molecüle, so ist $\rho_1 = n_1 m_1$ und $\rho_2 = n_2 m_2$. Ferner ist $p_1 = C n_1$ und $p_2 = C n_2$. Die Constante C ist nach dem Gesetze von Avogadro für beide Gase dieselbe, weil beide dieselbe Temperatur besitzen. Setzt man:

$$(4) \quad \frac{C}{n A_{12} m_1 m_2} = k,$$

worin $n = n_1 + n_2$ die Summe der Molecüle in der Volumeneinheit bedeuten soll, so verwandeln sich die Gleichungen (2) in:

$$(5) \quad k \frac{dn_1}{dx} + \frac{n_1 n_2}{n} (u_1 - u_2) = 0, \quad k \frac{dn_2}{dx} + \frac{n_1 n_2}{n} (u_2 - u_1) = 0.$$

Die Gleichungen (3) gehen über in:

$$(6) \quad \frac{dn_1}{dt} + \frac{d(n_1 u_1)}{dx} = 0, \quad \frac{dn_2}{dt} + \frac{d(n_2 u_2)}{dx} = 0.$$

Addirt man die beiden Gleichungen (5), so erhält man:

$$\frac{dn_1}{dx} + \frac{dn_2}{dx} = \frac{dn}{dx} = 0,$$

es ist n unabhängig von x .

Addirt man die beiden Gleichungen (6), so folgt:

$$(7) \quad \frac{dn}{dt} + \frac{d(n_1 u_1 + n_2 u_2)}{dx} = 0.$$

Wird der Druck p im Diffusionsraume constant erhalten, oder ändert sich derselbe nur infolge einer Aenderung

der Temperatur, so ist n von t unabhängig. Dann folgt aus der Gleichung (7) unmittelbar, dass $n_1 u_1 + n_2 u_2$ von x unabhängig ist. Ist die Röhre, in welcher die Diffusion stattfindet, an einem Ende durch eine feste Wand geschlossen, durch welche kein Gas eintreten oder austreten kann, so ist daselbst $u_1 = u_2 = 0$, also daselbst und auch überall:

$$(8) \quad n_1 u_1 + n_2 u_2 = 0.$$

Für diesen Fall geht die erste der Gleichungen (5) über in:

$$(9) \quad k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 = 0.$$

Differenzirt man diese Gleichung nach x , so erhält man mit Hülfe der ersten der Gleichungen (6) die aus der Theorie der Wärmeleitung bekannte Gleichung:

$$(10) \quad \frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2}.$$

Das durch die Formel (4) eingeführte k bedeutet diejenige Grösse, welche Maxwell als den Coëfficienten der Diffusion der beiden Gase definirt hat. Die Gleichung (4) zeigt, dass k der Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit, bei derselben Temperatur also auch dem Drucke des Gasgemenges verkehrt proportional ist, ein Resultat, für welches die Versuche die volle Bestätigung geliefert haben.

Die Constante C ist der absoluten Temperatur proportional. Was die Grösse A_{12} anbetrifft, so wird dieselbe nach der im Eingange erwähnten Hypothese von der Temperatur unabhängig gefunden. Berechnet man aber die Wechselwirkung der Gasmolecüle unter der Voraussetzung, dass sich dieselben wie elastische Kugeln verhalten, welche Berechnung sich allerdings nicht exact durchführen lässt, so findet man A_{12} der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional.¹⁾ Bei gleichbleibendem n würde also nach der ersten Hypothese k der ersten Potenz, nach der zweiten der Potenz $1/2$ der absoluten Temperatur proportional sein. In der gleichen Weise verhalten sich die beiden Theorien auch in Bezug auf die Abhängigkeit der Coëfficienten der inneren Reibung und der Wärmeleitung von der Temperatur. So

1) J. Stefan, Wien. Ber. 65. 2. Abth. p. 323. 1872.

wie für die beiden letzteren haben die Versuche auch für die Coëfficienten der Diffusion gelehrt, dass ihre Abhängigkeit von der Temperatur nicht für alle Gase gleich ist, und der Exponent, welcher diese Abhängigkeit bestimmt, zwischen $\frac{1}{2}$ und 1 liegende Werthe hat.

Man pflegt jedoch nach dem Vorgange von Maxwell die Coëfficienten der Diffusion für verschiedene Temperaturen nicht auf gleiche Werthe von n , sondern auf gleiche Werthe des Druckes p zu beziehen. Ersetzt man in der Formel (4) der Relation $p = Cn$ gemäss n durch p , so wird:

$$k = \frac{C^2}{p A_{12} m_1 m_2}$$

also der Exponent der absoluten Temperatur, welcher die Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten von derselben ausdrückt, um eine Einheit erhöht.

Um noch die Uebereinstimmung dieser Formel mit jener, durch welche ich in den früheren Abhandlungen k dargestellt habe, darzuthun, habe ich in dieselbe:

$$C = \frac{p_0 T}{n_0 T_0}$$

einzuführen. n_0 bedeutet die Anzahl der Molecüle eines Gases in der Volumeneinheit bei dem normalen Drucke p_0 und der normalen absoluten Temperatur T_0 . Setzt man dann noch $n_0 m_1 = d_1$, $n_0 m_2 = d_2$, sodass d_1 und d_2 die normalen Dichten der beiden Gase bedeuten, so wird:

$$(11) \quad k = \frac{p_0^2 T^2}{p A_{12} d_1 d_2 T_0^2}.$$

II. Theorie der Versuche über die Verdampfung.

Der Anfangspunkt der Abscissen soll im offenen Ende der Röhre liegen, die Abscisse der Oberfläche der Flüssigkeit mit h bezeichnet werden. Für das offene Ende soll vorausgesetzt werden, dass der aus der Röhre dahin gelangende Dampf sofort weggeführt werde, dass also für $x=0$ die Dichte des Dampfes, oder, wenn n_1 die Zahl seiner Molecüle in der Volumeneinheit ist, dass daselbst $n_1 = 0$ ist. Diese Bedingung ist in grosser Annäherung erfüllt, wenn die Röhre in einem grossen, luftigen Raume aufgestellt ist, namentlich wenn der Dampf schwerer ist, als die Luft, sie

lässt sich noch exacter erfüllen, wenn man über den Rand der Röhre einen Luftstrom streichen lässt, oder einen Strom desjenigen Gases, in welchem die Verdampfung vor sich geht. Diese Anordnung habe ich bei den Versuchen über die Verdampfung des Aethers in Wasserstoff zur Anwendung gebracht.

An der Oberfläche der Flüssigkeit hat der Dampf das Maximum der Dichte, welche er bei der Versuchstemperatur haben kann. Ist die entsprechende Molecülzahl N_1 , so ist $n_1 = N_1$ für $x = h$ die zweite Bedingung.

Für die Bewegung des Dampfes und der Luft gelten die Gleichungen (5) und (6) für jene Werthe von x , welche zwischen $x = 0$ und $x = h$ liegen. Da h mit der Zeit wächst, so ist also das Gültigkeitsgebiet der Gleichungen ein von der Zeit abhängiges. Für dieses Gebiet gilt die aus der Summirung der Gleichungen (5) sich ergebende Relation, dass $n_1 + n_2 = n$ unabhängig von x ist. Es ist n auch, wenn die Temperatur während der Versuchsdauer constant bleibt, unabhängig von der Zeit, der Gleichung (7) zufolge ist auch $n_1 u_1 + n_2 u_2$ unabhängig von x . Die Gleichung (8), durch welche die vorhin geführte Betrachtung so wesentlich vereinfacht wurde, gilt jedoch nicht mehr, da es für diesen Fall keine feste Wand gibt, durch welche keine Gase austreten oder eintreten können. $n_1 u_1 + n_2 u_2$ ist eine Function der Zeit, diese lässt sich aus den Vorgängen an der Oberfläche der Flüssigkeit bestimmen.

Ist diese in der Zeit dt um dh weiter gerückt, so haben sich Ndh Dampfmolecüle gebildet, wenn N die Zahl solcher Molecüle in der Volumeneinheit der Flüssigkeit bedeutet. Im Raume dh bleiben $N_1 dh$ solcher Molecüle zurück, es gehen also $(N - N_1)dh$ gegen das offene Ende fort. Man hat daher für $x = h$:

$$(12) \quad n_1 u_1 = - (N - N_1) \frac{dh}{dt}.$$

In den Raum dh müssen so viel Luftmolecüle eindringen, dass die Zahl N_1 zu n ergänzt wird, es ist also für $x = h$:

$$n_2 u_2 = (n - N_1) \frac{dh}{dt},$$

folglich:

$$(13) \quad n_1 u_1 + n_2 u_2 = - (N - n) \frac{dh}{dt}.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung kann man $n_2 u_2$ aus der ersten der Gleichungen (5) eliminiren und erhält:

$$(14) \quad k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 + \frac{N-n}{n} n_1 \frac{dh}{dt} = 0$$

und nach Differentiation nach x :

$$(15) \quad \frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2} + \frac{N-n}{n} \frac{dn_1}{dx} \frac{dh}{dt},$$

welche Gleichung die Stelle der Gleichung (10) bei dem früheren Problem vertritt. Zu dieser Gleichung muss, damit das Problem vollständig bestimmt wird, ausser den früher angeführten Bedingungen für $x=0$ und $x=h$ für letzteren Werth von x noch eine Bedingung hinzugefügt werden. Dieselbe ergibt sich aus (14), wenn man darin für $n_1 u_1$ seinen für $x=h$ gültigen Werth aus (12) einsetzt. Sie ist:

$$(16) \quad k \frac{dn_1}{dx} = \frac{n - N_1}{n} N \frac{dh}{dt}.$$

Der Differentialgleichung (15) und allen übrigen Bedingungen genügen die Ausdrücke:

$$(17) \quad n_1 = A \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz, \quad h = 2\alpha\sqrt{kt}, \quad \beta = \frac{N-n}{n}.$$

Dass $n_1 = 0$ wird, wenn man $x=0$ setzt, ist unmittelbar ersichtlich. Damit $n_1 = N_1$ wird für $x=h$, hat man:

$$(18) \quad N_1 = A \int_0^{\frac{h}{2\alpha\sqrt{kt}}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz$$

zu machen. Die Bedingung (16) verwandelt sich in die Gleichung:

$$(19) \quad A e^{-\alpha^2 - 2\alpha^2\beta} = 2\alpha N \frac{n - N_1}{n}.$$

Eliminirt man aus dieser und der Gleichung (18) die Grösse A , so erhält man eine Bestimmungsgleichung für α , sie ist:

$$(20) \quad \alpha e^{\alpha^2 + 2\alpha^2\beta} \int_0^{\frac{h}{2\alpha\sqrt{kt}}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz = \frac{n N_1}{2N(n - N_1)}.$$

Ist α ermittelt, so ist dann auch A durch die Gleichung (18) gegeben.

Die Zahl N ist sehr gross im Vergleich zu n . Es ist also auch β eine grosse Zahl. Man kann daher die Gleichung (20) mit grosser Annäherung reduciren auf:

$$\alpha e^{2\alpha^2\beta} \int_0^\alpha e^{-2\alpha\beta z} dz = \frac{n N_1}{2N(n - N_1)},$$

oder nach Ausführung der Integration auf:

$$\frac{e^{2\alpha^2\beta} - 1}{2\beta} = \frac{n N_1}{2N(n - N_1)},$$

woraus man nach Einsetzung des Werthes von β :

$$2\alpha^2 = \frac{n}{N-n} \log \frac{n(N - N_1)}{N(n - N_1)},$$

oder, da man n und N_1 neben N weglassen kann:

$$2\alpha^2 = \frac{n}{N} \log \frac{n}{n - N_1} \text{ findet.}$$

Das Fortschreiten der Oberfläche der Flüssigkeit ist also durch das Gesetz:

$$(21) \quad h^2 = \frac{nkt}{2N} \log \frac{n}{n - N_1}$$

bestimmt. Es ist dies dieselbe Formel, welche durch eine approximative Rechnung anderer Art in der Abhandlung: Versuche über die Verdampfung, abgeleitet worden ist. Es wurde in dieser Abhandlung vorausgesetzt, dass die Verdampfung der Flüssigkeit aus der Tiefe h so gerechnet werden dürfe, als befände sie sich im Zustande der Beharrung, welcher sich nach längerer Zeit bei constant gehaltener Tiefe herstellen würde. Für diesen Zustand ist $n_1 u_1$ unabhängig von x und $u_2 = 0$. Die erste der Gleichungen (5) vereinfacht sich dann in:

$$k \frac{dn_1}{dx} + \frac{n_2}{n} \cdot n_1 u_1 = 0$$

und gibt:

$$n_1 u_1 = - \frac{nk}{n - n_1} \frac{dn_1}{dx} = nk \frac{d \log(n - n_1)}{dx}.$$

Da $\log(n - n_1)$ eine lineare Function von x ist, so ist der Differentialquotient durch die Werthe der Function für $x = 0$ und $x = h$ bestimmt. Man erhält also:

$$n_1 u_1 = - \frac{nk}{n - n_1} \log \frac{n}{n - N_1}.$$

Die Gleichung (12) gibt einen zweiten Werth für $n_1 u_1$. Setzt man beide gleich und vernachlässigt N_1 neben N , so erhält man wieder die Formel (21). In diese Formel sollen nun noch die in der früheren Abhandlung gebrauchten Bezeichnungen eingetragen werden. Hinter dem Logarithmus kann man für $n:(n-N_1)$ den Quotienten $p:(p-P_1)$ setzen, wenn P_1 der Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur T des Versuches bedeutet. Vor dem Logarithmus kann man Zähler und Nenner mit der Masse eines Dampf-molecüles m_1 multipliciren. Dann bedeutet $Nm_1 = s_1$ die Dichte der Flüssigkeit, nm_1 die Dichte des Dampfes bei der Temperatur T reducirt auf den Druck p . Bezeichnet man die auf T_0 und p_0 reducirte Dichte des Dampfes mit d_1 , so ist:

$$nm_1 = d_1 \cdot \frac{p T_0}{p_0 T}.$$

Die Formel (21) verwandelt sich also in:

$$(22) \quad h^2 = \frac{d_1 T_0}{2 s_1 T} \cdot \frac{p k t}{p_0} \cdot \log \frac{p}{p - P_1},$$

k bedeutet darin den Coëfficienten der Diffusion für den Druck p und die Temperatur T . Dem Gesetze, welches k mit p verbindet, gemäss ist pk/p_0 der Diffusionscoëfficient bei dem normalen Drucke p_0 , welcher in der früheren Abhandlung unmittelbar mit k bezeichnet worden ist. In dieser fehlt bei der entsprechenden Formel der Factor $T_0:T$. Bei der Uebertragung des Werthes (11) für k aus einer anderen Abhandlung ist der Exponent 2 bei T und T_0 weggeblieben, ein Versehen, welches übrigens schon von Winkelmann corrigirt worden ist. Die von mir berechneten Werthe der Diffusionscoëfficienten für den Dampf des Aethers bei 19° und den Dampf des Schwefelkohlenstoffs bei 16° sind demgemäss von 0,0827 und 0,0995 auf 0,0844 und 0,1053 zu erhöhen.

Statt der Bedingung, dass für das offene Ende der Röhre die Dichte des Dampfes, also auch $n_1 = 0$ zu setzen sei, kann auch die Bedingung vorgeschrieben sein, dass daselbst n_1 einen bestimmten Werth N_0 annehmen soll. Dieser neuen

Bedingung wird genügt, wenn man zu dem Ausdrucke für n_1 in (17) die Constante N_0 hinzufügt. Es ändert sich dadurch die Gleichung (18) insofern, dass $N_1 - N_0$ an Stelle von N_1 auf der ersten Seite derselben steht. Ebenso tritt auf der zweiten Seite der Gleichung (20) im Zähler $N_1 - N_0$ an die Stelle von N_1 , während der Nenner ungeändert bleibt.

Die Näherungsformel (21) geht in:

$$(23) \quad h^2 = \frac{nkt}{2N} \log \frac{n - N_0}{n - N_1}$$

über und dementsprechend tritt auch in der Formel (22) hinter dem Logarithmus im Zähler $p - P_0$ an die Stelle von p . P_0 bedeutet den Partialdruck des Dampfes am offenen Ende der Röhre.

III. Ueber die Diffusion der Flüssigkeiten.

Wie in einem Gase sind auch in einer Flüssigkeit die Molecüle in Bewegung, infolge welcher sie Bewegungsgrößen aufeinander übertragen, also aufeinander drücken. In einem Gemisch von zwei Flüssigkeiten kann man diesen Druck in die Partialdrucke der Bestandtheile zerlegen und die Bedingungen des Gleichgewichts ähnlich wie für ein Gemisch von zwei Gasen aufstellen. Bei der Diffusion zweier Flüssigkeiten durch einander wird eine Uebertragung der fortschreitenden Bewegung von der einen auf die andere erfolgen. Macht man über die Abhängigkeit dieses Diffusionswiderstandes von den Dichten und den Geschwindigkeiten der beiden Flüssigkeiten dieselbe Voraussetzung, welche der Theorie der Gase zu Grunde gelegt wurde, so gelten die Gleichungen (2) auch für die Diffusion der Flüssigkeiten.

In diesen Gleichungen sollen nun wieder für die Dichten die auf die Volumeneinheiten entfallenden Anzahlen der Molecüle, also $\rho_1 = n_1 m_1$, $\rho_2 = n_2 m_2$ gesetzt werden. Bezüglich der Partialdrucke soll angenommen werden, dass man:

$$p_1 = C_1 n_1, \quad p_2 = C_2 n_2$$

setzen könne, sodass C_1 und C_2 zwei von n_1 und n_2 unabhängige Grössen sind. Addirt man die Gleichungen (2), so erhält man:

$$(24) \quad C_1 \frac{dn_1}{dx} + C_2 \frac{dn_2}{dx} = 0.$$

Ich will voraussetzen, dass bei der Diffusion der zwei Flüssigkeiten eine Aenderung des Gesamtvolumens derselben nicht eintritt. Sind v_1 und v_2 die Volumina der Molecüle erster und zweiter Art, so hat man dann die Gleichung:

$$(25) \quad n_1 v_1 + n_2 v_2 = 1.$$

Es versteht sich von selbst, dass unter v_1 und v_2 nicht die Volumina der kleinen Körperchen, als welche man die Molecüle ansehen kann, gemeint sind, sondern die räumlichen Dominien, die diesen Molecülen in der Flüssigkeit zukommen. Die beiden Gleichungen (24) und (25) geben:

$$C_1 = C v_1, \quad C_2 = C v_2,$$

worin C eine neue, den zwei Bestandtheilen der Flüssigkeit gemeinsame Constante bedeutet. Man hat demnach:

$$(26) \quad p_1 = C v_1 \cdot n_1, \quad p_2 = C v_2 \cdot n_2.$$

Ist $v_1 = v_2$, so geben diese zwei Gleichungen den Ausdruck des Gesetzes von Avogadro.

Die erste der beiden Gleichungen (2) nimmt nach Einführung dieser Bezeichnungen die Form an:

$$C v_1 \frac{dn_1}{dx} + A_{12} m_1 m_2 n_1 n_2 (u_1 - u_2) = 0.$$

Setzt man zunächst zur Abkürzung:

$$(27) \quad \frac{C v_1 v_2}{A_{12} m_1 m_2} = k,$$

so geht die vorstehende Gleichung über in:

$$(28) \quad k \frac{dn_1}{dx} + n_1 n_2 v_2 (u_1 - u_2) = 0.$$

Durch Vertauschung der Indices 1 und 2 erhält man daraus die Gleichung für die zweite Flüssigkeit des Gemenges.

Die Continuitätsgleichungen (3) oder (6) behalten ihre Gültigkeit und Form in unveränderter Weise auch für die vorliegende Aufgabe.

Multiplicirt man die erste dieser Gleichungen:

$$(29) \quad \frac{dn_1}{dt} + \frac{d(n_1 u_1)}{dx} = 0, \quad \frac{dn_2}{dt} + \frac{d(n_2 u_2)}{dx} = 0$$

mit v_1 , die zweite mit v_2 und addirt sie sodann, so erhält man wegen der Gl. (25):

$$(30) \quad \frac{d(n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2)}{dx} = 0.$$

Es ist also die gleichzeitig durch einen Querschnitt getragene Volumenmenge $n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2$ unabhängig von x .

Geschieht die Diffusion in einem Gefässe mit einer zur Richtung der x senkrechten festen Wand, durch welche weder Molecüle der einen, noch der anderen Art ein- oder austreten können, dann ist für diese Wand $u_1 = u_2 = 0$, also auch für den ganzen Diffusionsraum:

$$(31) \quad n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2 = 0.$$

Nimmt man aus dieser Gleichung $n_2 u_2 v_2$ und trägt es in die Gl. (28), so verwandelt sich diese mit Rücksicht auf die Relation (25) in:

$$(32) \quad k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 = 0.$$

Diese Gleichung gibt das von Fick aufgestellte Elementargesetz der Diffusion und bedeutet die durch die Gl. (27) eingeführte Grösse k den Coëfficienten der Diffusion der beiden Flüssigkeiten.

Differenzirt man die Gl. (32) nach x und verbindet sie mit der ersten der Gleichungen (29), so erhält man die bekannte Gleichung:

$$(33) \quad \frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2},$$

welche bei der Berechnung der Vorgänge der Diffusion immer benützt wurde. Nach der hier vorgetragenen Theorie gilt sie aber ebenso wie die Gl. (32) nur für jene Fälle, bei welchen eine feste Wand den Diffusionsraum begrenzt. Vertauscht man in den Gleichungen (32) und (33) den Index 1 mit 2, so erhält man die entsprechenden Gleichungen für die Bewegung des zweiten Bestandtheiles des Gemisches.

IV. Berechnung des Versuches über die Auflösung des Steinsalzes.

In analytischer Beziehung ist diese Aufgabe von dem analogen Problem der Verdampfung nicht verschieden. Der Anfangspunkt der Abscissen soll in das offene Ende des Prisma gelegt und die Abscisse der Oberfläche des Steinsalzes zur Zeit t mit h bezeichnet werden. Die Zeichen mit dem Index 1 sollen sich auf das gelöste Salz, jene mit dem Index 2 auf das Wasser beziehen. Für das offene Ende soll $n_1 = 0$, für die Oberfläche des Steinsalzes $n_1 = N_1$ gesetzt werden und soll N_1 die Zahl der Salz-molecüle in der Volumeneinheit der gesättigten Salzlösung bedeuten.

Da es in diesem Falle keine feste Wand gibt, so besteht die Gl. (31) nicht, es kommt also auch die Differentialgleichung (33) nicht in Anwendung, sondern eine andere, die erst zu bilden ist. Es ist zunächst wieder der Werth von $n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2$ durch die besondere Betrachtung der Vorgänge an der Oberfläche des Steinsalzes zu ermitteln.

Rückt diese Fläche in der Zeit dt um dh weiter, so werden Ndh Salzmoecüle gelöst, wenn N die Anzahl der Moecüle in der Volumeneinheit des Steinsalzes bedeutet. $N_1 dh$ Moecüle bleiben in dh zurück, also gehen $(N - N_1)dh$ gegen das offene Ende des Prismas. Man hat daher:

$$(34) \quad n_1 u_1 = - (N - N_1) \frac{dh}{dt}.$$

Zugleich treten $N_2 dh$ Wassermolecüle in dh ein, wenn mit N_2 die Zahl solcher Moecüle in der Volumeneinheit der gesättigten Lösung bezeichnet wird. Es ist demnach:

$$(35) \quad n_2 u_2 = N_2 \frac{dh}{dt},$$

und man erhält, wenn man die Relation $N_1 v_1 + N_2 v_2 = 1$ berücksichtigt:

$$(36) \quad n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2 = - (N v_1 - 1) \frac{dh}{dt}.$$

Wird aus dieser Gleichung der Werth von $n_2 u_2 v_2$ genommen und in die Gl. (28) eingeführt, so verwandelt sich diese in:

$$(37) \quad k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 + (N v_1 - 1) n_1 \frac{dh}{dt} = 0,$$

und nach Differentiation nach x und Berücksichtigung der ersten der Gleichungen (29) in:

$$(38) \quad \frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2} + (N v_1 - 1) \frac{dn_1}{dx} \frac{dh}{dt}.$$

Hätte das Salzmoecül im festen Steinsalze dasselbe Volumen wie in der Lösung, so wäre $N v_1 = 1$ und auch für die vorliegende Aufgabe die Gl. (33) gültig. Die Volumenänderungen der Moecüle beim Uebergange aus dem festen Körper in die Lösung sind nicht unerheblich. Immer ist jedoch der Factor des letzten Gliedes der Gl. (38) nicht wie der analoge Factor in der Gl. (15) sehr gross, sondern eine kleine Zahl. Da auch dn_1/dx und dh/dt kleine Werthe

haben, ist das letzte Glied der vorstehenden Gleichung wie ein Glied zweiter Ordnung anzusehen, dessen Vernachlässigung das Resultat der Rechnung nicht wesentlich beeinflussen würde.

Zur vollständigen Bestimmung der Aufgabe ist noch eine Gleichung für die Oberfläche des Steinsalzes hinzuzufügen, welche sich aus (37) ergibt, wenn man darin den für $x=h$ geltenden Werth von $n_1 u_1$ aus (34) einführt und $n_1 = N_1$ setzt. Sie ist:

$$(39) \quad h \frac{dn_1}{dx} = N(1 - N_1 v_1) \frac{dh}{dt}.$$

Die Gleichungen (38) und (39) gehen unmittelbar in die analogen Gleichungen des Verdampfungsproblems über, wenn man v_1 durch $1/n$ ersetzt, welche Grösse ebenfalls das Volumen eines Dampf- oder Gasmolecüles bedeutet.

Umgekehrt können die Formeln, welche die Lösung des Verdampfungsproblems bilden, als Lösungen für die vorliegende Aufgabe verwendet werden, wenn man in diesen Formeln an die Stelle von n den reciproken Werth von v_1 einführt. Die Formeln (17) bilden mit dieser Veränderung auch die Auflösung der jetzigen Aufgabe. Es ist:

$$(40) \quad n_1 = A \int_0^x e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz, \\ h = 2\alpha \sqrt{kt}, \quad \beta = Nv_1 - 1.$$

Zur Bestimmung von α erhält man daraus der Gl. (20) entsprechend die Formel:

$$(41) \quad \alpha e^{\alpha^2 + 2\alpha\beta} \int_0^n e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz = \frac{N_1}{2N(1 - N_1 v_1)}.$$

Es sind nun β und der zweite Theil der letzten Gleichung numerisch auszudrücken. Die Volumeneinheit der gesättigten Salzlösung enthält 0,319 g Salz und 0,886 Wasser, da das specifische Gewicht der Lösung = 1,205 ist. Nimmt man nun an, dass das Wasser das Volumen 0,886 einnimmt, so bleibt für das Salz das Volumen 0,114 und diese Zahl ist = $N_1 v_1$. Daraus findet man Nv_1 durch Multipli-

cation mit dem Verhältnisse von N zu N_1 , welches gleich ist dem Verhältnisse des specifischen Gewichtes des Steinsalzes = 2,143 zum Gewichte 0,319 des Salzes in der Volumeneinheit der Lösung. Es ist $Nv_1 = 0,766$ und folglich $\beta = -0,234$. Für den zweiten Theil der Gl. (41) findet man den Werth 0,084. Aus diesem Werthe folgt, dass α auch eine kleine Zahl ist und man, um eine einfachere Gleichung zu seiner Bestimmung zu erhalten, die Exponentielle und das bestimmte Integral auf der ersten Seite von (41) in Reihen entwickeln kann, die sich nur auf wenige Glieder zu erstrecken brauchen. In genügender Annäherung kann man für die hier auszuführende Berechnung die Formel (40) durch:

$$\alpha^2 [1 + \alpha^2 (\frac{2}{3} + \beta)] = \frac{N_1}{2N(1 - N_1 v_1)}$$

ersetzen und erhält nach Einführung der Zahlenwerthe $\alpha^2 = 0,081$. Der Gang der Auflösung ist also durch die Formel $h^2 = 4\alpha^2 kt = 0,324 kt$ bestimmt. Der Quotient von h^2 und t wurde nach dem oben mitgetheilten Versuche = 39,02 gefunden unter Anwendung des Millimeters als Längeneinheit, derselbe ist = 0,3902 für Centimeter. Aus $0,3902 = 0,324 k$ folgt der Diffusionscoefficient für Chlornatrium und Wasser $k = 1.204$ bei einer Temperatur von 24° .

Wenn statt des festen Krystalles ein Gemisch von ungelöstem und gelöstem Salz zu einem solchen Versuch genommen wird, so ist die Berechnung desselben mit der eben geführten im wesentlichen gleich. Der Unterschied liegt nur in den Werthen, welche die Grössen $n_1 u_1$ und $n_2 u_2$ an der Trennungsebene des Breies und der Lösung besitzen. Rückt diese Ebene um dh weiter, so werden $VNdh$ Salzmoecüle gelöst, wenn V denjenigen Theil der Volumeneinheit bedeutet, welcher im Brei von dem ungelösten Salze ausgefüllt wird. Von diesen Moecülen bleiben $VN_1 dh$ in dh zurück, es ist also:

$$n_1 u_1 = -V(N - N_1) \frac{dh}{dt}.$$

Die Zahl der gleichzeitig in dh eintretenden Wassermolecüle ist $VN_2 dh$, also:

$$n_2 u_2 = VN_2 \frac{dh}{dt}.$$

Diese zwei Gleichungen treten an die Stelle der Gleichungen (34) und (35). Demnach erhält man:

$$n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2 = -V(Nv_1 - 1) \frac{dh}{dt}$$

an Stelle der Gl. (36). Die Gleichungen (37) und (38) enthalten dann statt des Factors $Nv_1 - 1$ im letzten Gliede den Factor $V(Nv_1 - 1)$ und die Gl. (39) verwandelt sich in:

$$h \frac{dn_1}{dx} = VN(1 - N_1 v_1) \frac{dh}{dt}.$$

Die Bestimmungsgleichung für α folgt aus der Gl. (41), wenn man β durch $V(Nv_1 - 1)$ und auf der zweiten Seite des Gleichheitszeichens im Nenner N durch VN ersetzt.

Wie bei dem Probleme der Verdampfung kann auch bei dem der Auflösung die Bedingung für $x=0$ statt durch $n_1=0$ allgemeiner durch $n_1=N_0$ vorgeschrieben sein. Man kann ein Salzprisma statt in Wasser in einer Lösung desselben Salzes, die aber nicht gesättigt ist, auflösen. Die Auflösung geht dann nach demselben Gesetze, aber langsamer vor sich. Die Gleichung zur Bestimmung von α unterscheidet sich von der Gl. (41) dadurch, dass im Zähler auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens $N_1 - N_0$ an die Stelle von N_1 tritt. N_0 bedeutet die Zahl der Salzmoecüle in der Volumeneinheit der Lösung, in welcher die Auflösung stattfindet. Durch solche Versuche kann die Frage, ob die Concentration der Lösungen einen Einfluss auf die Grösse des Diffusionscoefficienten hat, beantwortet werden.

Durch ein Integral derselben Art, wie das in der Formel (40), kann man noch eine andere Aufgabe lösen, welche sich auf die Auflösung eines Salzprismas in einer begrenzten Wassermenge bezieht. Es sei am Boden eines sehr langen Hohlprismas ein Salzprisma vorhanden. Zur Zeit $t=0$ werde der Raum über diesem mit Wasser gefüllt; mit diesem Zeitpunkte beginnt die Diffusion des Salzes in das darüber befindliche Wasser. Legt man in die ursprüngliche Oberfläche des Salzprismas den Anfangspunkt der Abscissen und zählt diese positiv gegen das feste Salz hin, so hat man an Stelle der vorhin für $x=0$ gegebenen Bedingung eine solche für $t=0$, welche lautet, dass n_1 für $t=0$ und alle negativen Abscissen $=0$ sei. Für $x=h$ bleibt die Bedingung $n_1=N_1$, wenn h

wieder für die Zeit t die Tiefe angibt, in welcher sich die Oberfläche des Salzprismas unter der ursprünglichen Lage derselben befindet. Für diese Oberfläche besteht dann weiter noch die Gl. (39). Diese Aufgabe hat eine einfache Lösung der bezeichneten Art in dem Falle, dass die über das Salzprisma gebrachte Wassersäule unendlich lang ist. Die Lösung kann aber auch dann, wenn diese Länge einen endlichen Werth hat, als gültig angenommen werden, jedoch für eine beschränkte Zeit, so lange nämlich, als die bis zur Oberfläche des Wassers diffundirte Salzmenge als verschwindend klein angesehen werden darf. Unter dieser Beschränkung genügt man der Differentialgleichung (38) und der Bedingung für $t = 0$ durch die Formeln:

$$(42) \quad n_1 = A \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{k}}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz, \\ h = 2\alpha\sqrt{kt}, \quad \beta = Nv_1 - 1.$$

Um auch die Bedingung für $x = 0$ zu erfüllen hat man:

$$(43) \quad N_1 = A \int_{-\infty}^0 e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz$$

zu setzen. Endlich gibt die für $x = h$ bestehende Gl. (39) in Verbindung mit der vorstehenden zur Bestimmung von α die Gleichung:

$$(44) \quad \alpha e^{\alpha^2 + 2\alpha^2\beta} \int_{-\infty}^{\alpha} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz = \frac{N_1}{2N(1 - N_1v_1)}.$$

Diese gibt für α einen viel kleineren Werth als die Gl. (41). Es geht also in diesem Falle auch die Auflösung des Salzes viel langsamer vor sich.

Die Bestimmungsgleichung (44) für α lässt sich übrigens statt aus (39) auch aus der Gleichung:

$$\int_{-\infty}^h n_1 dx = Nh$$

ableiten, welche besagt, dass die zur Zeit t im Wasser vorhandene Salzmenge derjenigen gleich ist, welche im Salzprisma von der Höhe h enthalten war.

VI. *Bestimmung des mechanischen Aequivalentes
der Wärme aus der Wärmeausstrahlung;*
von J. S a h u l k a.

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—2.)

Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Puluj bestimmte ich mit seinem Apparate¹⁾ das mechanische Aequivalent der Wärme in der Weise, dass bei den Versuchen die durch Reibung erzeugte Wärme gleich war der durch Ausstrahlung an die Luft abgegebenen, sodass sich die Temperatur des Calorimeters nicht änderte. Die für diesen Fall gültige Formel ist an derselben Stelle (p. 442) bereits aufgestellt. Die gegenwärtige Form des Apparates weicht von der im Jahre 1878 in der Pariser Ausstellung ausgestellten, und in Pfaundler's Lehrbuch der Physik und Meteorologie veröffentlichten Construction ab und ist durch die zwei Zeichnungen auf Taf. VI veranschaulicht, von denen Fig. 1 eine Gesamtansicht des Apparates, Fig. 2 das Calorimeter in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse im Durchschnitt vorstellt. Da viele Physiker beim Experimentiren mit dem älteren Apparate²⁾ mit Schwierigkeiten zu kämpfen hatten, mögen zunächst die Einzelheiten des neuen Apparates und seine Justirung besprochen werden.

Beschreibung des Apparates.

Mit Hülfe eines Schwungrades und einer Schnur wird eine verticale Axe, deren Lager L_1 L_2 sind, in Rotation versetzt. Zur Bestimmung der Tourenzahl dient ein Tourenzähler T (von Schäffer und Buddenberg in Magdeburg), welcher auf einer Gleitfläche G verschoben und durch eine Schraube N festgeklemmt werden kann. Die Gleitfläche hat zwei Hälften, welche von den Enden einer Gabel gebildet werden, welche die Rotationsaxe umfasst. Auf der Axe des Tourenzählers

1) Puluj, Pogg. Ann. 157. p. 437. 1876.

2) Puluj, Sitzungsber. der. k. Acad. der Wiss. in Wien. 71. 1875.

ist ein conisches Zahnrad befestigt, welches in ein gleich grosses an der verticalen Rotationsaxe befestigtes eingreift. Die letztere erweitert sich zu einer Büchse B , welche ein Klemmfutter F aus Hartgummi enthält. Dieses ist mit dem äusseren eisernen Kegel K_2 mit einer Schraube R verschraubt. Dieselbe ist vom Kegel durch einen Beinring isolirt und mit einer Glimmerplatte m bedeckt, sodass sie vor Wärmeaufnahme und Abgabe geschützt ist. Die Schraube R ist mit einer Gegenmutter versehen und sitzt mit ihrem Ende in einer Vertiefung der Metallbüchse; sie dient als Stützpunkt zum Centriren der Rotationsaxe des Kegels. Das Centriren geschieht mittels dreier um 120° voneinander entfernten Schrauben S . Der innere eiserne Kegel K_1 reicht nicht bis an den Boden und ragt ein wenig über den äusseren Kegel empor. In den inneren eisernen Kegel ist ein Deckel mit Hals eingeschraubt. Derselbe trägt einen Hartgummiring C und einen Hebel H aus Holz, an dessen Ende ein Faden befestigt ist, der über eine Rölle gelegt ist. An dem Faden hängt ein Schälchen, in welches Gewichte eingelegt werden, die bei der Rotation des äusseren Kegels die Reibung zwischen den Kegelwänden zu überwinden haben. Die ganze Vorrichtung wirkt daher wie ein Prony'scher Zaum. Der innere Kegel ist mit Quecksilber angefüllt; in dasselbe taucht ein in Fünftelgrade getheiltes Thermometer, welches an einem Stative aufgehängt ist. Das Ende des durch ein Metallgewicht Q äquilibrirten Hebels spielt über einem Kreisbogen ein, sodass man direct den Winkel ablesen kann, welchen der Hebel mit seiner Mittellage bildet, in welcher er mit dem gespannten Faden einen rechten Winkel einschliesst. Zwei an dem Kreisbogen angebrachte Stifte verhindern, dass der Hebel sich weiter als etwa 14° von der Mittellage entfernen kann. Durch den Deckel des inneren Kegels geht noch der Stiel eines Rührers A , welcher neben dem Calorimeter perspectivisch gezeichnet ist. Der Knopf des Rührers besteht ebenfalls aus Hartgummi. Auf die Büchse B kann noch ein Cylinder aufgesteckt, und der Zwischenraum zwischen demselben und dem Kegel mit Watte ausgefüllt werden. Bei den folgenden Versuchen wurde aber dieser Cylinder nicht benützt. Durch die be-

schriebene Anordnung ist das Calorimeter vor Wärmeabgabe an die anderen Theile des Apparates geschützt.

Justirung des Apparates.

Vor dem Gebrauche des Apparates sind die Reibungsflächen der eisernen Kegel mit feinem Schmirgel und Oel in der Weise abzuschleifen, dass der innere Kegel während der Drehung des äusseren festgehalten und öfters gehoben und eingedrückt wird. Hierauf sind die Reibungsflächen mit Alkohol sorgfältig zu reinigen, damit alles etwa anhaftende Fett oder Schmutz entfernt werde, und schliesslich ein wenig mit Graphitpulver einzustäuben, da man dadurch eine sehr gleichmässige Reibung erzielt. Die Kegel sind gut zu centriren, sodass das Hebelende während der Rotation des äusseren Kegels nur sehr kleine Schwankungen in verticaler Richtung macht. Dies wird in der Weise erreicht, dass man den äusseren Kegel sehr langsam dreht und das freie Ende des Hebels beobachtet, ob es sich hebt oder senkt. Bei der Hebung des Hebels über die horizontale Lage sind die dem Hebelende näheren Justirschrauben anzuziehen, die entfernten zu lockern, beim Senken des Hebels ist das Verfahren das entgegengesetzte.

Versuche.

Es wurde zunächst ermittelt, dass die Temperatur des Quecksilbers im Calorimeter bei fortgesetzter Rotation je nach der Grösse der Reibung um beiläufig 36° höher stieg als die Zimmertemperatur. Um diese Erwärmung nicht durch Arbeitsleistung zu erzeugen, wurde das Quecksilber aus dem inneren Kegel ausgeleert, bis ca. 70° C. erwärmt und wieder in den Kegel eingefüllt. Ein directes Erwärmen der Kegel erwies sich als ungeeignet, weil sich die Beschaffenheit der Oberfläche der Kegel durch Berührung mit der Flamme änderte und die Wärmeausstrahlung bei den einzelnen Versuchen dann veränderlich gewesen wäre. Der äussere Kegel wurde hierauf in Rotation versetzt und ein passendes Gewicht in die Schale eingelegt, welches sammt dem Gewichte der Schale die Reibung zwischen den Kegelwänden zu überwinden hatte. Es wurde so rasch gedreht, dass das Hebelende möglichst auf derselben Stelle des Kreisbogens ein-

spielte; man muss schneller drehen, wenn der Hebel mitgenommen wird, langsamer, wenn er durch die Gewichte zurückgezogen wird. Sobald das in das Calorimeter beständig eingetauchte Thermometer eine constante Temperatur anzeigte, wurde der Tourenzähler eingeschaltet. Nach einer Minute wurde der Stand des Thermometers beobachtet und der Tourenzähler ausgeschaltet. Hatte sich in dieser Zeit die Temperatur des Calorimeters geändert, so wurde der Versuch nicht verwertet; blieb sie aber constant, so war die ausgestrahlte Wärme gleich der durch Arbeit erzeugten. Die Rotation wurde immer fortgesetzt und eine neue Ablesung gemacht, wenn sich die Temperatur des Calorimeters nicht änderte. Während einer länger dauernden Versuchsreihe vergrössert sich allmählich die Reibung, sodass man successive mehr Gewichte in die Schale einlegen muss. Die später angeführten 14 Versuche gelangen in einer Versuchsreihe. Bei jedem gelungenen Versuche wurde notirt: Temperatur ϑ des Calorimeters, welche wegen des herausragenden Fadens corrigirt wurde, Zimmertemperatur α , Tourenzahl n pro Minute, mittlerer Werth des Winkels φ , welchen der Hebel mit der Ruhelage einschloss und die Belastung P , welche die Reibung überwand.

Bezeichnet man mit n_1 die Tourenzahl pro Secunde, mit l die Länge des Hebels H , mit J das mechanische Aequivalent der Wärme, so ist bekanntlich die in einer Secunde durch Arbeit erzeugte Wärmemenge:

$$n_1 \cdot 2\pi l \cdot P \cos \varphi \cdot \frac{1}{J}.$$

Bedeutet R die Geschwindigkeit der Abkühlung des Calorimeters in einer Secunde bei 1°C . Temperaturdifferenz zwischen dem Calorimeter und der Luft, c den Wasserwerth des Calorimeters, so ist die in einer Secunde an die Luft abgegebene Wärmemenge:

$$R \cdot c \cdot (\vartheta - \alpha).$$

Da die beiden Ausdrücke gleich gross sind, so folgt:

$$(1) \quad J = \frac{n_1 \cdot 2\pi l P \cos \varphi}{R c (\vartheta - \alpha)} = \frac{2\pi l}{60 c} \cdot \frac{n P \cos \varphi}{R (\vartheta - \alpha)}.$$

Der Coëfficient R wurde bestimmt, indem die Temperaturabnahme $d\vartheta$ des Calorimeters in der Zeit dt beobachtet

wurde, während der Hebel entfernt war, also keine Wärme durch Reibung erzeugt wurde. Für die vom Calorimeter abgegebene Wärme hat man zwei Ausdrücke: $c.d\vartheta$ und $R(\vartheta - \alpha).c.dt$, welche gleich sein müssen; daher folgt:

$$(2) \quad R = \frac{d\vartheta}{(\vartheta - \alpha).dt}.$$

1. Bestimmung des Coëfficienten R . Der Werth des R ist von der Beschaffenheit der Oberfläche des Calorimeters abhängig und nimmt mit der Temperaturdifferenz $(\vartheta - \alpha)$ und mit der Tourenzahl zu, was auch selbstverständlich ist. Bei den im Folgenden angeführten 14 Versuchen, welche zur Bestimmung des Wärmeäquivalentes dienten, schwankte $(\vartheta - \alpha)$ innerhalb der Grenzen $36,71^\circ$ und $37,42^\circ$, die Tourenzahl n innerhalb der Grenzen 307 und 395. Es wurde daher unmittelbar nach dieser Versuchsreihe der Hebel abgeschraubt, damit die Kegelwände sich bei der Rotation nicht rieben, und die Werthe des R bei zwei Tourenzahlen bestimmt, welche ausserhalb der obigen Grenzen lagen. Das Quecksilber wurde dabei in der angegebenen Weise vorgewärmt. Es wurden nur die Werthe von R gerechnet, welche den Temperaturdifferenzen $\vartheta - \alpha = 34^\circ$ und 38° entsprachen. Eine constante Rotationsgeschwindigkeit wurde dadurch erzielt, dass die Drehung des Schwungrades nach den Schwingungen eines Fadenpendels regulirt wurde. Um den Einfluss der Ablesungsfehler möglichst zu vermeiden, wurden die Versuche bei jeder der beiden Tourenzahlen fünf Mal wiederholt und überdies bei der Berechnung der Werte R so vorgegangen wie in folgendem Falle. Die Temperatur ϑ wurde während der Abkühlung nach jeder Minute abgelesen und wegen des herausragenden Fadens corrigirt, dessen Temperatur im Mittel um $1,2^\circ$ höher war als die in grösserer Entfernung gemessene Zimmertemperatur α . Bei der Tourenzahl $n=451,5$ und der Zimmertemperatur $\alpha=22,1^\circ\text{C}$. wurde beobachtet:

0 Minuten	$\vartheta = 67,2 + 0,58 = 67,78$	4 Minuten	$\vartheta = 54,6 + 0,35 = 54,95$
1 "	$\vartheta = 63,6 + 0,51 = 64,11$	5 "	$\vartheta = 52,2 + 0,31 = 52,51$
2 "	$\vartheta = 60,3 + 0,44 = 60,74$	6 "	$\vartheta = 49,9 + 0,28 = 50,18$
3 "	$\vartheta = 57,3 + 0,39 = 57,69$		

Dem Werthe $\vartheta - \alpha = 38^\circ$ entspricht $\vartheta = 60,1^\circ$. Um das zugehörige R zu finden, wurde die der Temperatur $60,1$ zunächst liegende $60,74$ gesucht und ein Intervall von je zwei Minuten vor und nach dem Eintritte dieser Temperatur benutzt. Für das erstere ist:

$$dt = 120 \text{ Sec.}, \quad d\vartheta = 67,78 - 60,74 = 7,04,$$
$$\vartheta = \frac{67,78 + 60,74}{2} = 64,26, \quad \vartheta - \alpha = 42,16.$$

Man findet nach Formel (2): $R_1 = 0,0013915$.

Für das zweite Intervall ist:

$$dt = 120, \quad d\vartheta = 60,74 - 54,95 = 5,79,$$
$$\vartheta = \frac{60,74 + 54,95}{2} = 57,845, \quad \vartheta - \alpha = 35,745.$$

Man findet $R_2 = 0,0013498$.

Der Mittelwerth von R_1 und R_2 wurde als das der Temperatur $60,74$ entsprechende R angesehen. Durch Interpolation wurde der Werth von R erhalten, welcher dem $\vartheta = 60,1$ oder $\vartheta - \alpha = 38^\circ$ entspricht: $R = 0,0013661$. Analog wurde der Werth R berechnet, welcher der Temperaturdifferenz $\vartheta - \alpha = 34^\circ$ entspricht: $R = 0,0013363$. Aus den angestellten 10 Versuchen ergaben sich folgende Werthe:

n	$\vartheta - \alpha = 38^\circ$	$\vartheta - \alpha = 34^\circ$
295,8	$R = 0,001\,181\,6$	$R = 0,001\,170\,1$
292,3	0,001 205 9	0,001 166 3
291,3	0,001 191 5	0,001 171 4
293,2	0,001 180 8	0,001 159 6
291,8	0,001 194 2	0,001 163 8
451,3	0,001 365 2	0,001 347 1
451,5	0,001 366 1	0,001 336 3
450,9	0,001 361 1	0,001 346 0
450,4	0,001 374 2	0,001 358 5
452,6	0,001 374 2	0,001 346 6

Aus den ersten und aus den letzten 5 wurde das Mittel genommen. Das Ergebniss bildet die Tabelle zur Berechnung der Werthe R :

n	$\vartheta - \alpha = 38^\circ$	$\vartheta - \alpha = 34^\circ$
292,9	$R = 0,001\,190\,8$	$R = 0,001\,166\,2$
451,3	$R = 0,001\,368\,2$	$R = 0,001\,346\,9$

2. Bestimmung des Wärmeäquivalents. Bei dem verwendeten Apparate war das Gewicht der eisernen Kegel sammt Deckel und Rührer 47,023 g, das Quecksilber im Calorimeter wog 290,43 g. Beim Thermometer wurde aus seinen Dimensionen das Gewicht des Quecksilbers im cylindrischen Gefässe 7,075 g und das des eingetauchten Glasröhrchens 1,042 g berechnet. Es ist daher der Wasserwerth

der Eisenkegel	47,023 . 0,1184	= 5,5675 g Cal.
des Quecksilbers	290,43 . 0,03332	= 9,6771
des Thermometers	{ 1,042 . 0,19768	= 0,2060
	{ 7,075 . 0,03332	= 0,2357

Der Gesamtwasserwerth des Calorimeters ist $c = 0,015\,6863$ Calorien. Die Schale, welche zur Aufnahme der Gewichte diente, hatte ein Gewicht von 8,354 g, doch wurden durch die Reibung der Rolle 0,35 g compensirt. Dieser Betrag wurde in derselben Weise gefunden, wie in der citirten Abhandlung¹⁾ angegeben ist. Es waren nämlich bei den 14 Versuchen im Mittel 19,714 g in die Schale eingelegt, also die durchschnittliche Belastung $P = 19,714 + 8,354 = 28,068$ g. Um die Correction wegen der Reibung der Rolle zu finden, wurde die Schnur vom Hebel abgelöst, über die Rolle gelegt und auf jeder Seite $\sqrt{2}P/2 = 3,75$ g angehängt, wobei die Fadenstücke gleich lang waren. Ein Zulegegengewicht von 0,35 g konnte gerade die Reibung der Rolle überwinden. Zu den in die Schale eingelegten Gewichten waren also stets 8,004 g zu addiren, um den richtigen Werth der Zugkraft P zu erhalten. Die Länge des Hebels war $l = 0,3142$ m. In der folgenden Tabelle sind die Daten der 14 Versuche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents angegeben. Zu der in Zehntelgraden abgelesenen Temperatur ϑ des Calorimeters ist in derselben Weise wie früher die Correction wegen des herausragenden Fadens hinzugefügt. Die Temperatur des Fadens wurde stets um $1,2^\circ$ höher angenommen als die Zimmertemperatur. Die Werthe von R sind nach der früheren Tabelle durch Interpolation, die Werthe des Aequivalents J nach Formel (1) berechnet.

1) Puluj, Pogg. Ann. 157. p. 438. 1876.

Nr.	<i>n</i>	<i>P</i>	φ^0	ϑ	α	$\vartheta - \alpha$	<i>R</i>	<i>J</i>
1	395	17 +8,004	11	57,8+0,41	21,5	36,71	0,001 299 0	426,47
2	368	18 +8,004	10	58,0+0,41	21,5	36,91	0,001 268 6	422,18
3	374	18 +8,004	6	58,2+0,41	21,5	37,11	0,001 276 5	428,31
4	371	18 +8,004	2	58,3+0,41	21,5	37,21	0,001 273 7	426,72
5	357	18,5+8,004	3	58,4+0,42	21,5	37,32	0,001 258 6	421,96
6	341	20 +8,004	8,5	58,2+0,41	21,5	37,11	0,001 239 4	430,72
7	341	20 +8,004	7	58,4+0,42	21,5	37,32	0,001 240 7	429,37
8	337	20 +8,004	6	58,4+0,42	21,5	37,32	0,001 236 2	426,73
9	339	20,5+8,004	9	58,5+0,42	21,5	37,42	0,001 239 0	431,79
10	320	21 +8,004	10	58,2+0,41	21,5	37,11	0,001 215 8	424,94
11	315	21 +8,004	7,5	58,2+0,41	21,5	37,11	0,001 210 2	423,07
12	317	21 +8,004	4 5	58,2+0,41	21,5	37,11	0,001 212 4	427,34
13	307	21,5+8,004	7,5	58,2+0,41	21,5	37,11	0,001 201 2	422,58
14	310	21,5+8,004	7,5	58,2+0,41	21,5	37,11	0,001 204 6	425,49

Als Mittel ergibt sich aus den 14 Versuchen $J = 426,262 \text{ mkg}$;
 der mittlere Fehler bei den einzelnen Versuchen ist $\pm 2,479$.

Prag, den 6. Sept. 1890.

VII. *Ueber die geradlinige Ausbreitung des Schalles;* *von S. Kalischer.*

Dass das Licht sich in geraden Linien ausbreitet, lehrt uns die alltägliche Erfahrung. Einen leuchtenden Punkt sehen wir bei ungestörter Ausbreitung seines Lichtes nicht, wenn sich zwischen ihm und unserem Auge nicht eine gerade Linie ziehen lässt. Das Licht guckt nicht um die Ecke, ist der vulgäre Ausdruck für diese Thatsache. Anders der Schall; man hört den Schall um die Ecke. Nichtsdestoweniger erschliessen wir aus den Reflexionserscheinungen mit Sicherheit, dass der Schall sich in geraden Linien ausbreitet. Einen allgemeinen unmittelbaren Beweis durch das Ohr, wie wir ihn beim Lichte durch das Auge haben, gibt es nicht. Im Gegentheil sind wir oft nicht im Stande zu beurtheilen, aus welcher Richtung ein Schall kommt. Indess liefern doch einen mehr directen Beweis für die geradlinige Ausbreitung des Schalles sehr schwache Schallquellen, die man nur dann hört, wenn das Ohr in bestimmter Richtung gegen sie gehalten wird. Eine kleine Damenuhr z. B. kann man ganz nahe vor das Gesicht halten, ohne ihr Ticken zu hören, während man es noch in einer Entfernung von mehr als einem Meter hört, wenn man das Ohr in gerader Richtung gegen die Uhr hält. Neuerdings ist mir jedoch bei meinen Untersuchungen *über das Tönen des Telephons etc.*¹⁾ noch eine andere Art von Schallquellen aufgestossen, wobei die geradlinige Ausbreitung sich in noch viel auffälligerer Weise zeigt und weniger auf der Schwäche der Schallquelle als auf der Höhe ihrer Töne zu beruhen scheint. Es ist dies ein Eisendrahtbündel in einer von einem intermittirenden Strom durchlaufenen Spirale. Ein solches Bündel gibt klirrende Töne, welche bei geeigneter Stellung des Ohres ziemlich kräftig erscheinen, in diesem Falle bei meinen Versuchen noch in einer Entfernung von 3 m gehört werden, und deren Wahrnehmbar-

¹⁾ Kalischer, Wied. Ann. 41. p. 484. 1890.

keit in ruhiger Umgebung vermuthlich noch weiter reicht. Die Bedingung hierfür scheint die zu sein, dass von einem Punkte des aus der Spirale hervorragenden Drahtbündels ein geradliniges Schallstrahlenbündel nach dem *Inneren* des Ohres gezogen werden könne. Ist dies nicht der Fall, so hört man nichts. So kann man sich mit dem Gesichte ganz dicht über die Spirale beugen, ohne einen Ton zu vernehmen, wenn man nicht das Ohr dem Drahtbündel zuneigt.

Die geradlinige Ausbreitung des Schalles von dieser Quelle aus lässt sich in schlagender Weise folgendermaassen verfolgen.

Die Spirale mit ihrem Drahtkern liege auf einem Tisch von gewöhnlicher Höhe, jedoch um nicht durch die Resonanz desselben gestört zu werden, nicht unmittelbar darauf, sondern etwa durch Korkstücke von ihm isolirt. Nun stelle man sich, das Ohr dem Drahtbündel zugewandt, in einer gewissen Entfernung dem einen Ende desselben gegenüber auf, in welcher man das Klirren vollkommen scharf hört. Dreht man nun den Kopf auch nur ein wenig nach rechts oder links, so verschwindet der Ton vollkommen. *Der Uebergang vom deutlichen Hören zum Verschwinden des Tones erfolgt nahezu plötzlich.*

Infolge der Bedingung, von welcher die Wahrnehmung dieser Töne überhaupt abhängt, vernimmt man sie bei aufrechter Körperhaltung, das Ohr immer der Schallquelle zugewandt, in einer gewissen Entfernung am deutlichsten. Dies war z. B. bei meinen Versuchen in ca. 1,5 m Entfernung von derselben der Fall. Nähert man sich nun, ohne die Haltung des Kopfes irgend zu ändern, dem Drahtbündel, so werden die Töne schwächer, und in einer Entfernung von ca. 0,5 m bis zur grössten Nähe hört man nichts mehr. Man hat somit die *paradoxe Erscheinung, dass die Intensität des Schalles mit der Annäherung an die Quelle desselben, bei unveränderter Haltung des Ohres, schwächer wird und bis zu Null abnimmt.* Aehnliche Beobachtungen kann man auch mit anderen, schwachen Schallquellen, beispielsweise mit Taschenuhren, wenn auch nicht in so scharf ausgesprochener Weise machen.

Entfernt man sich von dem Orte des deutlichen Hörens

weiter von dem Drahtbündel, so verschwinden die Töne ebenfalls, um jedoch sofort wieder zu erscheinen, wenn man sich höher stellt. So konnte ich, auf einem Stuhle stehend, das Klirren des Drahtbündels noch in einer Entfernung von 3 m und darüber hören, während bei niedrigerer Höhenlage des Ohres, aufrecht auf dem Boden stehend, die äusserste Grenze, bis zu welcher ich es wahrnahm, etwa 1,75 m war.

Diese Beobachtungen habe ich nicht bloss an mir, sondern auch an anderen Personen gemacht, und somit ist jede Subjectivität ausgeschlossen.

Das eigenthümliche Verhalten dieser Schallquelle dürfte, wie bemerkt, auf der Höhe der Töne, welche sie entsendet, beruhen. Das Tönen des Drahtbündels hört sich wie das Zirpen der Grillen an, und von diesen hohen Tönen heisst es wohl, dass sie vorwiegend in gerader Linie von ihrem Ursprung vernommen werden.

Ich möchte noch, namentlich für diejenigen, welche die Versuche wiederholen wollen, bemerken, dass ich diese Erscheinung nur mit dem linken Ohr verfolgen kann. Mit dem rechten höre ich das „Zirpen“ des Drahtbündels in einiger Entfernung von demselben überhaupt nicht, während zwei andere Personen angaben, dasselbe mit dem rechten Ohre ebenso gut zu hören, wie mit dem linken.

Berlin, im September 1890.

VIII. *Ueber die Reflexion und Brechung
ebener Schallwellen an der Grenze zweier isotroper
mit innerer Reibung behafteter Medien;
von P. Drude.*

Die Differentialgleichungen für die elastischen Verrückungen u, v, w eines Mediums, dessen Dichtigkeit ρ ist, lauten:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\rho u'' = \frac{\partial (X_x + A_x)}{\partial x} + \frac{\partial (X_y + A_y)}{\partial y} + \frac{\partial (X_z + A_z)}{\partial z}, \\ -\rho v'' = \frac{\partial (Y_x + B_x)}{\partial x} + \frac{\partial (Y_y + B_y)}{\partial y} + \frac{\partial (Y_z + B_z)}{\partial z}, \\ -\rho w'' = \frac{\partial (Z_x + C_x)}{\partial x} + \frac{\partial (Z_y + C_y)}{\partial y} + \frac{\partial (Z_z + C_z)}{\partial z}, \end{array} \right.$$

u'' ist gesetzt für $\partial^2 u / \partial t^2$, t bedeutet die Zeit. Die X_x etc. sind in bekannter Bezeichnungsweise die elastischen Druckkräfte, die A_x etc. die infolge der inneren Reibung hervorgerufenen Kräfte.

Für ein isotropes Medium ist zu setzen:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{lll} -X_x = a x_x + b \vartheta, & -Y_y = a y_y + b \vartheta, & -Z_z = a z_z + b \vartheta, \\ -Y_z = \frac{1}{2} a y_z, & -Z_x = \frac{1}{2} a z_x, & -X_y = \frac{1}{2} a x_y, \\ -A_x = a' x_x' + b' \vartheta', & -B_y = a' y_y' + b' \vartheta', & -C_z = a' z_z' + b' \vartheta', \\ -B_z = \frac{1}{2} a' y_z', & -C_x = \frac{1}{2} a' z_x', & -A_y = \frac{1}{2} a' x_y'. \end{array} \right.$$

Hierin sind x_x etc. die Kirchhoff'schen Abkürzungen für $\partial u / \partial x$ etc.; es ist $\vartheta = x_x + y_y + z_z$ gesetzt, schliesslich $x_x' = \partial^2 u / \partial x \partial t$, etc.

Für die Gültigkeit der Gleichungen (1) ist nothwendig vorauszusetzen, dass u, v, w klein sind, sodass die durch die Verrückungen hervorgerufene Veränderung der Dichtigkeit ρ gegen die Dichtigkeit selbst zu vernachlässigen ist.

a und b sind zwei für das Medium charakteristische Elasticitätscoëfficienten. Jedoch sind dieselben nicht identisch mit den aus statischen Zuständen abgeleiteten, vielmehr haben a und b bei schnellen Schwingungen die Werthe der

adiabatischen Elasticitätscoëfficienten. Ebenso bedeuten a' und b' dann die adiabatischen Reibungscoëfficienten. Ob diese sich bedeutend von den statischen unterscheiden, bedarf noch der näheren Untersuchung.

Haben wir es mit zwei verschiedenen Medien 1 und 2 zu thun, so mögen die zugehörigen Grössen durch die Indices 1 und 2 bezeichnet werden. Stossen die beiden Medien in einer Ebene, deren Normale n sei, aneinander, so sind als Grenzbedingungen einzuführen: 1) dass die auf die Grenzfläche wirkenden Druckkräfte zu beiden Seiten derselben gleich sind, 2) dass die Verschiebungen normal zur Grenzfläche zu beiden Seiten derselben gleich sind. Betreffs der Verschiebungen parallel der Grenze braucht nicht immer Gleichheit stattzufinden, es wird dies aber stets der Fall sein, falls die äussere Reibung von 1 an 2 gross ist gegen die innere Reibung in 1 und 2. Wir wollen letztere Voraussetzung machen. Dann lauten die Grenzbedingungen:

$$(3) \quad \begin{cases} u_1 = u_2, & v_1 = v_2, & w_1 = w_2. \\ (X_n + A_n)_1 = (X_n + A_n)_2, & (Y_n + B_n)_1 = (Y_n + B_n)_2, \\ (Z_n + C_n)_1 = (Z_n + C_n)_2. \end{cases}$$

Zur Integration der Hauptgleichungen (1) setzen wir:

$$(4) \quad \begin{cases} u = R \left\{ M e^{\frac{i}{T} [t - (\mu x + \nu y + \pi z)]} \right\}, \\ v = R \left\{ N e^{\frac{i}{T} [t - (\mu x + \nu y + \pi z)]} \right\}, \\ w = R \left\{ \Pi e^{\frac{i}{T} [t - (\mu x + \nu y + \pi z)]} \right\}. \end{cases}$$

worin bedeutet:

$$\begin{aligned} M &= M + iM', & N &= N + iN', & \Pi &= P + iP', \\ \mu &= m - im', & \nu &= n - in', & \pi &= p - ip', \\ \frac{1}{T} &= \frac{2\pi}{T}, & i^2 &= -1. \end{aligned}$$

$M, M', N, N', P, P', m, m', n, n', p, p', T$ bezeichnen reelle Grössen, T bedeutet die Schwingungsdauer der Welle, R bedeutet, dass der reelle Theil der hinter R stehenden Grösse genommen werden soll.

Da die Gleichungen (1), (2) und (3) linear sind, so kann man, falls u, v, w die Summe je zweier Grössen sind, für

u, v, w ebenso die einzelnen Summanden setzen. Anstatt daher nach den Gleichungen (4) u, v, w gleich der Summe zweier conjugirter complexer Grössen zu setzen, kann man u, v, w den complexen Grössen selber gleich setzen und am Schlusse der Rechnung wieder zu reellen Werthen übergehen. Wenn man nun setzt:

$$(4') \quad u = M e^{\frac{i}{r} [t - (\mu x + \nu y + \pi z)]}, \quad \text{etc.},$$

so bemerkt man, dass ist:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{i}{r} u, \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{i}{r} v, \quad \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{i}{r} w.$$

Die Gleichungen (1), (2), (3) geben daher dasselbe Resultat, als wenn man alle von der Reibung herrührenden Terme fortlässt, dafür aber an Stelle der (reellen) Elasticitätscoefficienten a und b folgende complexe Grössen setzt:

$$(5) \quad \alpha = a + \frac{i}{r} a', \quad \beta = b + \frac{i}{r} b'.$$

Führt man unter diesen Festsetzungen die Werthe für die Druckkräfte aus den Gleichungen (2) in die Gleichungen (1) ein, so werden letztere:

$$(6) \quad \begin{cases} \rho u'' = \frac{1}{2} \alpha \Delta u + (\frac{1}{2} \alpha + \beta) \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, & \rho v'' = \frac{1}{2} \alpha \Delta v + (\frac{1}{2} \alpha + \beta) \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \\ \rho w'' = \frac{1}{2} \alpha \Delta w + (\frac{1}{2} \alpha + \beta) \frac{\partial \vartheta}{\partial z}. \end{cases}$$

Hierin ist gesetzt:

$$\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad \text{etc.}$$

Setzt man die Werthe von (4') in (6) ein, so erhält man:

$$(7) \quad \begin{cases} \rho M = \frac{1}{2} \alpha M (\mu^2 + \nu^2 + \pi^2) + (\frac{1}{2} \alpha + \beta) \mu (M\mu + N\nu + \Pi\pi), \\ \rho N = \frac{1}{2} \alpha N (\mu^2 + \nu^2 + \pi^2) + (\frac{1}{2} \alpha + \beta) \nu (M\mu + N\nu + \Pi\pi), \\ \rho \Pi = \frac{1}{2} \alpha \Pi (\mu^2 + \nu^2 + \pi^2) + (\frac{1}{2} \alpha + \beta) \pi (M\mu + N\nu + \Pi\pi). \end{cases}$$

Durch Multiplication dieser drei Gleichungen mit den resp. Factoren μ, ν, π und Addition folgt:

$$\rho (M\mu + N\nu + \Pi\pi) = (\alpha + \beta) (\mu^2 + \nu^2 + \pi^2) (M\mu + N\nu + \Pi\pi).$$

Hieraus folgt, falls $M\mu + N\nu + \Pi\pi \geq 0$ ist:

$$(8) \quad \mu^2 + \nu^2 + \pi^2 = \frac{\rho}{\alpha + \beta},$$

und aus (7) direct:

$$(8) \quad \frac{M}{\mu} = \frac{N}{\nu} = \frac{H}{\pi}.$$

Die Gleichungen (5) und (8) gelten also für die longitudinale Welle.

Besteht aber die Relation:

$$(9') \quad M\mu + N\nu + H\pi = 0, \quad \text{so ist:}$$

$$(9) \quad \mu^2 + \nu^2 + \pi^2 = \frac{2q}{\alpha},$$

(9) und (9') gelten für die transversale Welle.

Ein besonders einfacher Fall ist der, dass die imaginären Bestandtheile von μ , ν , π ihren reellen Bestandtheilen proportional sind. Setzt man:

$$m = \frac{\mu_0}{\omega}, \quad n = \frac{\nu_0}{\omega}, \quad p = \frac{\pi_0}{\omega},$$

$$m' = \kappa \frac{\mu_0}{\omega}, \quad n' = \kappa \frac{\nu_0}{\omega}, \quad p' = \kappa \frac{\pi_0}{\omega},$$

$$\mu_0^2 + \nu_0^2 + \pi_0^2 = 1, \quad \varrho = \mu_0 x + \nu_0 y + \pi_0 z,$$

so werden die Gleichungen (4):

$$u = e^{-\frac{\kappa x}{\omega}} \left\{ M \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\varrho}{\omega} \right) - M' \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\varrho}{\omega} \right) \right\},$$

$$v = e^{-\frac{\kappa y}{\omega}} \left\{ N \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\varrho}{\omega} \right) - N' \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\varrho}{\omega} \right) \right\},$$

$$w = e^{-\frac{\kappa z}{\omega}} \left\{ P \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\varrho}{\omega} \right) - P' \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\varrho}{\omega} \right) \right\}.$$

Diese Gleichungen stellen ebene Wellen dar, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit ω ist, und deren Wellennormale die Richtungscosinus μ_0 , ν_0 , π_0 besitzt. κ möge als Dämpfungscoefficient bezeichnet werden.

Für die longitudinale Welle ist nach (8):

$$(9'') \quad \left(\frac{1 - i\kappa}{\omega} \right)^2 = \frac{q}{\alpha + \beta},$$

für die transversale Welle:

$$(9''') \quad \left(\frac{1 - i\kappa}{\omega'} \right)^2 = \frac{2q}{\alpha}.$$

Man erkennt aus diesen Formeln durch Trennung des Reellen und Imaginären, dass bei kleiner Dämpfung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in erster Näherung von der Dämpfung unabhängig ist.

Beschränkt man sich auf die erste Dimension in κ , so entstehen aus (9'') und (9''') die Formeln:

Für die longitudinale Welle:

$$\omega^2 = \frac{a+b}{\rho}, \quad \kappa = \frac{\pi(a'+b')}{T\rho\omega^2} = \frac{\pi(a'+b')}{T(a+b)},$$

für die transversale Welle:

$$\omega'^2 = \frac{a}{2\rho}, \quad \kappa' = \frac{\pi a'}{2T\rho\omega'^2} = \frac{\pi a'}{Ta}.$$

Sind a' und b' von der Schwingungszahl ($1/T$) unabhängig, wie es bei Gasen jedenfalls eintritt, so wächst also κ und κ' proportional der Schwingungszahl des Tones. Das Dämpfungsmaass der Wellen, welches durch $\kappa:\omega\tau$ geliefert wird, wächst dagegen proportional dem Quadrat der Schwingungszahl.

Wir kehren wieder zum allgemeinen Fall zurück.

Es möge die Normale u der Grenzfläche der beiden Medien 1 und 2 in die positive z -Axe fallen. Ferner möge die y -Axe senkrecht zur Einfallsebene der Wellen liegen. In den Gleichungen (4) ist dann $v = 0$ zu setzen. Die Grenzbedingungen (3) lauten dann:

$$(10) \quad \begin{cases} u_1 = u_2, & v_1 = v_2, & w_1 = w_2, \\ \alpha_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial z} + \frac{\partial w_1}{\partial x} \right) = \alpha_2 \left(\frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial w_2}{\partial x} \right), & \alpha_1 \frac{\partial v_1}{\partial z} = \alpha_2 \frac{\partial v_2}{\partial z}, \\ \alpha_1 \frac{\partial w_1}{\partial z} + \beta_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial w_1}{\partial z} \right) = \alpha_2 \frac{\partial w_2}{\partial z} + \beta_2 \left(\frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial w_2}{\partial z} \right). \end{cases}$$

Die Verrückung im Medium 1 ist die Superposition von vier Wellen, nämlich von zwei transversalen und zwei longitudinalen Wellen, von denen je eine einfällt und eine reflectirt wird.

Die Verrückung im Medium 2 besteht aus einer transversalen gebrochenen Welle und aus einer longitudinalen gebrochenen.

Die einfallende, reflectirte und gebrochene Welle mögen durch die Indices e , r , d charakterisirt sein, ferner sei die transversale Welle von der longitudinalen durch einen oberen' unterschieden.

Die Gleichheit der Verrückungen zu beiden Seiten der Grenze erfordert, dass für alle Wellen die τ und μ gleich sind. Aus (8) und (9) folgt:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu^2 + \pi_e^2 = \mu^2 + \pi_r^2 = \frac{\varrho_1}{\alpha_1 + \beta_1}, \quad \mu^2 + \pi_d^2 = \frac{\varrho_2}{\alpha_2 + \beta_2}, \\ \mu^2 + \pi_e'^2 = \mu^2 + \pi_r'^2 = \frac{2\varrho_1}{\alpha_1}, \quad \mu^2 + \pi_d'^2 = \frac{2\varrho_2}{\alpha_2}. \end{array} \right.$$

Aus (8') folgt ferner:

$$N_e = N_r = N_d = 0.$$

Nach den Grenzbedingungen (10) kann man die Schwingung senkrecht zur Einfallsebene gesondert behandeln von der Schwingung in der Einfallsebene. Senkrecht zur Einfallsebene rührt die Schwingung nur von den transversalen Wellen her. Da nach (11) $\pi_e' = -\pi_r'$ ist, so folgt aus (10) sofort:

$$(12) \quad N_e' + N_r' = N_d', \quad \alpha_1 \pi_e' (N_e' - N_r') = \alpha_2 \pi_d' N_d'.$$

Diese zwei Formeln sind nur dann mit den ihnen in der Optik entsprechenden identisch, falls die Dichtigkeiten der beiden Medien 1 und 2 gleich sind.

Ich wende mich nun zu der Schwingung, welche in der Einfallsebene stattfindet. Es ist nach dem oben Erörterten zu setzen:

$$\begin{aligned} u_1 &= M_e e^{\frac{i}{2} [t - (\mu x + \pi_e z)]} + M_r e^{\frac{i}{2} [t - (\mu x + \pi_r z)]} \\ &\quad + M_e' e^{\frac{i}{2} [t - \mu x + \pi_e' z]} + M_r' e^{\frac{i}{2} [t - (\mu x + \pi_r' z)]}, \\ u_2 &= M_d e^{\frac{i}{2} [t - (\mu x + \pi_d z)]} + M_d' e^{\frac{i}{2} [t - (\mu x + \pi_d' z)]}, \end{aligned}$$

analog w_1 und w_2 .

Nach den Gleichungen (8') und (9') ist es gestattet, zu setzen:

$$\begin{array}{ll} M_e = E\mu, & \Pi_e = E\pi_e, \\ M_r = R\mu, & \Pi_r = R\pi_r, \\ M_d = D\mu, & \Pi_d = D\pi_d, \\ M_e' = E'\pi_e', & \Pi_e' = -E'\mu, \\ M_r' = R'\pi_r', & \Pi_r' = -R'\mu, \\ M_d' = D'\pi_d', & \Pi_d' = -D'\mu. \end{array}$$

Setzt man noch:

$$\pi_e = -\pi_r = \pi_1, \quad \pi_e' = -\pi_r' = \pi_1', \quad \pi_d = \pi_2, \quad \pi_d' = \pi_2',$$

so ergibt sich aus den Grenzbedingungen (10):

$$(13) \left\{ \begin{array}{l} (E + R) \mu + (E' - R') \pi_1' = D \mu + D' \pi_2', \\ (E - R) \pi_1 - (E' + R') \mu = D \pi_2 - D' \mu, \\ \alpha_1 \{ (E - R) 2 \mu \pi_1 - (E' + R') (\mu^2 - \pi_1'^2) \} \\ \quad = \alpha_2 \{ D 2 \mu \pi_2 - D' (\mu^2 - \pi_2'^2) \}, \\ \alpha_1 \{ (E + R) \pi_1^2 - (E' - R') \mu \pi_1' \} + \beta_1 (E + R) (\mu^2 + \pi_1^2) \\ \quad = \alpha_2 \{ D \pi_2^2 - D' \mu \pi_2' \} + \beta_2 D (\mu^2 + \pi_2^2). \end{array} \right.$$

Aus diesen vier Gleichungen muss D, D', R, R' als Function von E, E' berechnet werden. Die Gleichungen (13) mögen der Reihenfolge nach mit (a), (b), (c), (d) bezeichnet werden. Unter Benutzung der Gleichungen (8) und (9) erhält man durch die Operationen:

$$\alpha_1 \mu (a) + (d), \quad \alpha_1 (\mu^2 - \pi_1'^2) (b) - \mu (c), \quad 2 \alpha_1 \mu (b) - (c), \\ \{ \alpha_1 \pi_1^2 + \beta_1 (\mu^2 + \pi_1^2) \} (a) - \mu (d)$$

folgende vier Gleichungen:

$$(14) \left\{ \begin{array}{l} (E + R) \varrho_1 = D \{ \varrho_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \mu^2 \} + D' \mu \pi_2' (\alpha_1 - \alpha_2), \\ (E - R) \pi_1 \varrho_1 = D \pi_2 \{ \varrho_1 - (\alpha_1 - \alpha_2) \mu^2 \} - D' \mu \{ \varrho_1 - \varrho_2 - (\alpha_1 - \alpha_2) \mu^2 \}, \\ (E' + R') \varrho_1 = - D \mu \pi_2 (\alpha_1 - \alpha_2) + D' \{ \varrho_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \mu^2 \}, \\ (E' - R') \pi_1' \varrho_1 = D \mu \{ \varrho_1 - \varrho_2 - (\alpha_1 - \alpha_2) \mu^2 \} + D' \pi_2' \{ \varrho_1 - (\alpha_1 - \alpha_2) \mu^2 \}. \end{array} \right.$$

Multiplicirt man die erste dieser Gleichungen mit μ und addirt dazu die vierte, so entsteht:

$$(15) \left\{ \begin{array}{l} (E + R) \mu + (E' - R') \pi_1' = D \mu + D' \pi_2', \\ \text{multiplicirt man die dritte Gleichung mit } \mu \text{ und sub-} \\ \text{trahirt davon die zweite, so entsteht:} \\ (E - R) \pi_1 - (E' + R') \mu = D \pi_2 - D' \mu. \end{array} \right.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt leicht:

$$6) \left\{ \begin{array}{l} (E + R) \mu^2 + (E - R) \pi_1 \pi_2' - (E' + R') \mu \pi_2' + (E' - R') \mu \pi_1' = D (\mu^2 + \pi_2 \pi_2'), \\ (E + R) \mu \pi_2 - (E - R) \mu \pi_1 + (E' + R') \mu^2 + (E' - R') \pi_2 \pi_1' = D' (\mu^2 + \pi_2 \pi_1'). \end{array} \right.$$

Setzt man die Werthe von D und D' aus den Gleichungen (16) in (14) ein, so erhält man mit Benutzung der Abkürzungen

$$\mu^2 + \pi_2 \pi_2' = \sigma^2, \quad \varrho_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \sigma^2 = \varrho_3:$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (E + R) (\varrho_1 \sigma^2 - \varrho_3 \mu^2) - (E - R) \varrho_2 \pi_1 \pi_2' + (E' + R') \varrho_2 \mu \pi_2' - (E' - R') \varrho_3 \mu \pi_1' = 0, \\ (E + R) \varrho_3 \mu \pi_2 - (E - R) \varrho_3 \mu \pi_1 - (E' + R') (\varrho_1 \sigma^2 - \varrho_3 \mu^2) + (E' - R') \varrho_3 \pi_1' \pi_2 = 0. \end{array} \right.$$

Die zweite dieser Gleichungen unterscheidet sich von der ersten nur dadurch, dass überall die gestrichenen mit den negativen ungestrichenen Buchstaben vertauscht sind.

Aus den Gleichungen (17) kann man sofort R und R' als Function von E und E' darstellen. Setzt man die so erhaltenen Werthe von R und R' in die Gleichungen (16) ein, so ist auch D und D' als von E und E' abhängig ausgedrückt, d. h. *das Problem der Reflexion und Brechung ist gelöst*. Es ist zu bemerken, dass jede der Grössen R , R' , D , D' von den beiden Grössen E und E' abhängt, sodass also z. B. die Amplitude der reflectirten longitudinalen Welle sowohl von der Amplitude der einfallenden longitudinalen als transversalen Welle abhängt; die (complexen) Einfallswinkel dieser beiden Wellen, welche so einen gegenseitigen Einfluss aufeinander üben, sind aber verschieden. Ihre Werthe sind nach den Gleichungen (8) und (9) zu entnehmen.

Wir wollen den Fall näher in's Auge fassen, dass das Medium (1) eine reibungsfreie Flüssigkeit ist. Für eventuelle Beobachtungen wird dieser Fall allein Bedeutung haben können. Ich bemerke, dass alle Gase und alle Flüssigkeiten (abgesehen vielleicht von den sehr zähen, wie Pech etc.) als reibungsfrei anzusehen sind. Für diesen Fall ist nach den Gleichungen (2) $\alpha_1 = 0$, d. h. nach (9) $\pi_1' = \infty$, β_1 ist reell und es ist $\beta_1 / \varrho_1 = \omega_1^2$, wo ω_1 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen Wellen im Medium (1) ist. Da $\pi_1' = \infty$ ist, so folgt aus den Gleichungen (17):

$$E' = R'.$$

Da wir gesetzt haben $M_e' = E' \pi_1'$, und da wir nur endliche Verrückungen zulassen können, so muss $E' = 0$ sein; transversale Wellen können im Medium (1) nicht existiren. Durch Elimination von $(E' - R') \pi_1'$ aus den Gleichungen (17) gewinnt man die Relation:

$$(18) \quad R = E \frac{\pi_1 [\varrho_2^2 + \alpha_2^2 \mu^2 \pi_2 (\pi_2 - \pi_2')] - \varrho_1 \varrho_2 \pi_2}{\pi_1 [\varrho_2^2 + \alpha_2^2 \mu^2 \pi_2 (\pi_2 - \pi_2')] + \varrho_1 \varrho_2 \pi_2}.$$

Unter Benutzung dieses Werthes folgt durch Elimination von $(E' - R') \pi_1'$ aus den beiden ersten Gleichungen (16) und (17):

$$(19) \quad D = 2E \frac{\pi_1 \varrho_1 (\varrho_2 - \alpha_2 \mu^2)}{\pi_1 [\varrho_2^2 + \alpha_2^2 \mu^2 \pi_2 (\pi_2 - \pi_2')] + \varrho_1 \varrho_2 \pi_2}.$$

Durch Elimination derselben Grösse aus den beiden letzten Gleichungen (16) und (17):

$$(20) \quad D' = -2E \frac{\alpha_2 \varrho_1 \mu \pi_1 \pi_2}{\pi_1 [\varrho_2^2 + \alpha_2^2 \mu^2 \pi_2 (\pi_2 - \pi_2')] + \varrho_1 \varrho_2 \pi_2}.$$

Die Formeln (18), (19) und (20) enthalten die vollständige Lösung der gestellten Aufgabe, falls das Medium 1 eine reibungsfreie Flüssigkeit ist.

Ist das Medium 2 ebenfalls eine Flüssigkeit, so ist der reelle Theil von α_2 gleich Null, der imaginäre ist es aber nur, falls das Medium 2 ebenfalls keine innere Reibung besitzt. In diesem letzteren Falle reduciren sich die genannten drei Gleichungen auf die bekannten.¹⁾

$$R = E \frac{\frac{\rho_2}{\rho_1} - \frac{\operatorname{ctg} \varphi'}{\operatorname{ctg} \varphi}}{\frac{\rho_2}{\rho_1} + \frac{\operatorname{ctg} \varphi'}{\operatorname{ctg} \varphi}}, \quad D = E \frac{2}{\frac{\rho_2}{\rho_1} + \frac{\operatorname{ctg} \varphi'}{\operatorname{ctg} \varphi}}, \quad D' = 0,$$

wobei φ den Einfallswinkel, φ' den Brechungswinkel der Wellen bedeuten. Unter gewissen Bedingungen ist dann ein Einfallswinkel vorhanden, unter welchem keine Welle reflectirt wird.

Ist das Medium 2 mit innerer Reibung behaftet, so verschwindet die reflectirte Intensität unter keinem Einfallswinkel. Ausserdem zeigen reflectirte und gebrochene Welle eine Phasenverzögerung gegen die einfallende Welle. Es treten also ganz analoge Erscheinungen auf, wie in der Optik bei der Reflexion an absorbirenden Medien. Die Formeln sind aber von den dort gültigen verschieden, schon allein, weil hierfür nicht, wie in der Optik, nur eine complexe Constante des Mediums 2 auftritt, sondern zwei, nämlich α_2 und β_2 .

Auf die nähere Discussion der Formeln gehe ich nicht ein, weil vorläufig noch geeignete Beobachtungsinstrumente fehlen. Wären dieselben vorhanden, so liessen sich durch Reflexion ebenso Elasticitäts- und Reibungscoefficienten eines Mediums auf Grund der Formel (18) bestimmen, wie durch die entsprechende optische Formel Brechungsexponent und Absorptionsconstante. — Nur der Fall der senkrechten Incidenz möge noch einer näheren Betrachtung unterworfen werden. Für ihn ist $\mu = 0$, und nach (11):

$$\pi_1^2 = \frac{\rho_1}{\alpha_1 + \beta_1}, \quad \pi_2^2 = \frac{\rho_2}{\alpha_2 + \beta_2},$$

daher nach (18), (19) und (20):

1) cf. Rayleigh, Theorie d. Schalles, übers von Neesen. 2. p. 97.

$$(21) \quad \begin{cases} R = E \frac{V_{\rho_2}(\alpha_2 + \beta_2) - V_{\rho_1}(\alpha_1 + \beta_1)}{V_{\rho_2}(\alpha_2 + \beta_2) + V_{\rho_1}(\alpha_1 + \beta_1)}, \\ D = 2E \frac{\rho_1 V_{\rho_2}(\alpha_2 + \beta_2)}{\rho_2 V_{\rho_2}(\alpha_2 + \beta_2) + V_{\rho_1}(\alpha_1 + \beta_1)}, \quad D' = 0. \end{cases}$$

Führt man nach (9'') die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ω_1, ω_2 der Wellen und den Dämpfungscoefficienten κ_2 ein, so werden die letzten Gleichungen, falls man setzt:

$$(22) \quad \rho_1 \omega_1 : \rho_2 \omega_2 = n, \quad \kappa_2 = \kappa:$$

$$R = E \frac{1 - n(1 - i\kappa)}{1 + n(1 - i\kappa)}, \quad D = 2E \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{1}{1 + n(1 - i\kappa)}.$$

Die entsprechenden optischen Formeln lauten:

$$R = E \frac{1 - n(1 - i\kappa)}{1 + n(1 - i\kappa)}, \quad D = 2E \frac{n(1 - i\kappa)}{1 + n(1 - i\kappa)},$$

wo n den Brechungsexponenten, κ den Absorptionscoefficienten des reflectirenden Mediums bedeutet. Die reflectirte longitudinale Welle der Akustik hängt also bei senkrechter Incidenz in derselben Weise von der einfallenden Welle ab, wie die reflectirte transversale Welle der Optik, wenn man nur in der Akustik als Brechungsexponenten des zweiten Mediums gegen das erste nicht das Verhältniss der Wellenfortpflanzungsgeschwindigkeiten, sondern dieses noch mit dem Verhältniss der Dichtigkeiten multiplicirt einführt.

Aus (22) bestimmt sich die reflectirte Intensität J_R , falls man die Intensität des einfallenden Lichtes J_i setzt, zu:

$$(23) \quad J_R = J_i \frac{1 - 2n + n^2(1 + \kappa^2)}{1 + 2n + n^2(1 + \kappa^2)}.$$

Durch die innere Reibung des zweiten Mediums wird also die reflectirte Intensität vergrössert.

Ebenso kann man aus (22) sofort den Werth für die absolute Phasenverzögerung bestimmen. Letztere Relation ist vielleicht durch Aufsuchung der Knoten der bei senkrechter Incidenz sich ausbildenden stehenden Wellen leichter der Prüfung durch die Beobachtung zugänglich als die Relation (23).

Nach der Bemerkung der p. 763 wächst κ proportional mit der Schwingungszahl des Tones, dagegen das Dämpfungsmaass mit dem Quadrat der Schwingungszahl. Da nun der

Einfluss der inneren Reibung auf die reflectirte und gebrochene Amplitude nur von der Grösse von α abhängt, so kann es eintreten, dass jener Einfluss unmerklich wird, während die Dämpfung der Wellen sehr wohl merkbar ist.

Für Gase, bei denen man nur einen Reibungscoefficient μ annimmt, ist:

$$a' + b' = \frac{4}{3} \mu.$$

μ ist der Reibungscoefficient in sonst üblicher Bezeichnungsweise. Für Luft ist in C.-G.-S.-Maass $\mu = 0,00019$. Ferner ist für Luft:

$$\rho = 0,0013, \quad \omega = 33200.$$

Nehmen wir $T = 10^{-4}$, so wird:

$$\alpha = 0,55 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{\alpha}{\omega r} = 1,04 \cdot 10^{-5}.$$

Bei Medien von einer so geringen inneren Reibung, wie Luft, verschwindet also der Einfluss der Reibung auf die reflectirte und gebrochene Amplitude vollständig. Die Reibung muss sehr bedeutend sein, falls letzteres eintreten soll. Es wird jedenfalls Körper geben, z. B. zähflüssige Harze und auch feste Körper, für welche die Reibung eine genügende Grösse erreicht, um einen merkbaren Einfluss auf die hier betrachteten Erscheinungen zu gewinnen; in numerischer Weise lässt sich derselbe noch nicht abschätzen, da bis jetzt Bestimmungen dieser Constanten fehlen. — Vielleicht lassen sich die Reibungscoefficienten von Medien mit sehr grosser innerer Reibung nicht durch die sonst üblichen Methoden bestimmen. Es würde dann die Beobachtung von reflectirten und durch eine dünne Schicht hindurchgehenden Schallwellen geeignete Methoden dazu darbieten, analog wie die Lichtwellen auf die optischen Constanten absorbirender Körper schliessen lassen.

Göttingen, September 1890.

IX. Ueber das Dalton'sche Gesetz; von B. Galitzine.

(Fortsetzung von p. 626.)

III. Theil.

Theoretische Untersuchungen.

Wie bekannt zeigen alle Gase Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze. Auch das Dalton'sche Gesetz ist bloß angenähert richtig. Diese Abweichungen haben ihren Grund in zwei Umständen. Zunächst besitzen alle Gase (mit Ausnahme vielleicht von Wasserstoff) eine sehr merkliche innere Cohäsion, d. h. die sich bewegenden Molecüle, welche durch ihre rasch aufeinander folgenden Stöße gegen die Wände des Gefäßes den sogenannten Gasdruck verursachen, sind in ihren Bewegungen nicht vollkommen frei, sie wirken theilweise aufeinander, wenn sie in eine bestimmte, sehr kleine Entfernung voneinander kommen, die wir, wie üblich, als Radius der Wirkungssphäre oder kurz Wirkungsweite bezeichnen wollen. Durch diese gegenseitige Einwirkung werden die Molecüle in ihren Bewegungen etwas gehemmt, und so eine entsprechende Abnahme des Gasdruckes verursacht. Diese Druckverminderung versuchte Recknagel¹⁾ in der einfachen Weise zu erklären, indem er annahm, dass beim Zusammenstoß zweier Molecüle eine zeitliche Verzögerung der geradlinigen Bewegung dieser Molecüle eintritt; je öfter die Molecüle zusammenstossen, d. h. je dichter das Gas ist, desto grösser wird die gesammte zeitliche Verzögerung.

In einem Gemische von zwei chemisch aufeinander nicht wirkenden Gasen kommt zu der einfachen Cohäsion jedes einzelnen Gases die wechselseitige Einwirkung von Molecülen verschiedener Art hinzu. Diese letztere Art der Ein-

1) Recknagel, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 563. 1871; siehe auch: O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877. p. 66.

wirkung will ich kurzweg als wechselseitige Cohäsion bezeichnen.

Die zweite Ursache der Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen, Gay-Lussac'schen und Dalton'schen Gesetz ist die räumliche Ausdehnung der Molecüle. Dadurch wird bekanntlich die mittlere Weglänge der Molecüle verkleinert und der Druck des Gases etwas erhöht. Man sieht also, dass die Molecularausdehnung auf den Gasdruck in entgegengesetztem Sinne als die innere Cohäsion wirkt.

Um das wirkliche Verhalten der Gase in Bezug auf Druck und Temperatur in mathematischer Gestalt wiederzugeben und in einer allgemeinen Formel zu umfassen, sind eine ganze Anzahl von verschiedenen Zustandsgleichungen vorgeschlagen worden, welche sich allgemein als unvollständig und von beschränkter Anwendbarkeit erwiesen haben.

Eine Besprechung derselben kann hier keinen Platz finden; ich muss auf die früher citirte Originalabhandlung (Inaug.-Dissert.) verweisen.¹⁾

Von den verschiedenen vorgeschlagenen Gleichungen wird man wohl der ersten Clausius'schen Zustandsgleichung den Vorzug geben müssen.²⁾ Dieselbe hat bekanntlich folgende Gestalt:

$$(I) \quad \left[p + \frac{a}{T(v + \beta)^2} \right] (v - b) = R T.$$

Hierin bedeuten:

p den Druck des Gases,

v das Volumen,

T die absolute Temperatur.

a , b und β sind Constanten, welche von der Natur des Gases abhängen.

R ist auch eine Constante, die sich jedoch aus a , b und β in sehr einfacher Weise zusammensetzt.

1) Eine zwar ziemlich ausführliche, aber auch noch unvollständige Zusammenstellung verschiedener Zustandsgleichungen habe ich (in russischer Sprache) publicirt in der Zeitschr. f. experim. Phys. u. elementare Math., herausg. von E. Spatchinsky in Kiew, Nr. 67. 1889. — Eine andere Zusammenstellung (von Roth) findet man in Wied. Ann. 11. p. 1. 1880.

2) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 337. 1880.

Die Richtigkeit und Allgemeinheit dieser Gleichung ist auf die verschiedensten Arten geprüft worden. Sie wurde auf viele Gase angewandt¹⁾ und lieferte sehr gute Resultate. Auch bei Anwendung auf die Theorie des kritischen Zustandes und der Berechnung der Spannkraft der gesättigten Dämpfe aus der Gleichung der Isotherme liefert die Clausius'sche Zustandsgleichung mit Zugrundelegung des Maxwell-Clausius'schen Princip²⁾ sehr gute Resultate, wie die Untersuchungen Nadeschdin's³⁾ ganz kürzlich gezeigt haben. Dieses letztere, sehr wichtige Resultat deutet darauf hin, dass Gl. (I) auch auf den flüssigen Zustand in gewissem Sinne anwendbar ist.

In dieser Gleichung ist die physikalische Bedeutung der Grössen a und b vollständig klar; a hängt von der inneren Cohäsion des Gases ab, und bildet also in gewissem Sinne ein Maass für die Grösse der gegenseitigen Einwirkung der Molecüle auf einander; b ist eine Grösse, welche zu der räumlichen Ausdehnung der Molecüle in sehr einfacher Beziehung steht. Was die Grösse β betrifft, so ist ihre physikalische Bedeutung nicht ohne weiteres ersichtlich; wir werden in der Folge Gelegenheit haben auf dieselbe zurückzukommen.

Die verschiedenen vorgeführten Theorien beziehen sich ausschliesslich auf das Verhalten einfacher Gase zu den Grundgesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac. Was das Verhalten von Gasgemischen zu dem Dalton'schen Gesetz anbelangt, so habe ich nirgendwo eine ausführlichere Theorie und Besprechung derselben gefunden. Deshalb sollen in Folgendem die verschiedenen Eigenschaften von Gasgemischen näher verfolgt werden, in ähnlicher Weise wie dies bei einfachen Gasen von so vielen Autoren schon geschehen ist.

Der erste Theil der folgenden Untersuchung bezieht sich auf die Ausbildung der Theorie der wechselseitigen Cohäsion. Dieselbe stützt sich auf eine nähere Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften der inneren Cohäsion. Diese synthe-

1) S. z. B. Sarrau, Compt. rend. 94. p. 641. 1882.

2) Man sehe Van der Waals, Continuität u. s. w. p. 91; Clausius, Wied. Ann. 9. p. 353. 1880.

3) Nadeschdin, Exner's Rep. 23. p. 617. 685. 759. 1887.

tischen Eigenschaften werden in gewissem Sinne zur Aufstellung eines Ausdruckes für die wechselseitige Cohäsion ausreichen; deshalb möchte ich sie hier erst ins Gedächtniss zurückrufen, um mich später auf sie beziehen zu können.

1. Die (einfache und wechselseitige) Cohäsion hängt von der Masse der anziehenden Molecüle ab, und muss also bei verschwindender Masse selbst verschwinden.

2. Die Cohäsion ist nicht von der Temperatur unabhängig, sondern nimmt mit wachsender Temperatur stetig ab.

Wenn ein Ausdruck für die wechselseitige Cohäsion gefunden ist, so kann man aus ihm einen entsprechenden Ausdruck für die einfache Cohäsion unmittelbar ableiten; man braucht nur anzunehmen, dass die Molecüle alle gleichartig sind, dann geht die wechselseitige Cohäsion in die einfache direct über. Auf diese Weise kommen wir wieder auf die Zustandsgleichungen zurück.

In dem zweiten Theil der folgenden Untersuchung werde ich mich dann mit dem zweiten Hauptfactor beschäftigen und den Einfluss der Molecularausdehnung auf den Gesamtdruck eines Gasgemisches weiter zu verfolgen versuchen.

Zuerst wollen wir eine kleine Aenderung in der Clausius'schen Zustandsgleichung vornehmen. Da β eine sehr kleine Grösse ist, so können wir das Glied mit β^2 vernachlässigen. Damit geht Gleichung (I) in folgende über:

$$(II) \quad \left[p + \frac{a}{Tr^2 \left(1 + 2 \frac{\beta}{v} \right)} \right] (v - b) = RT.$$

Für sehr grosse Volumina wird die innere Cohäsion dem Quadrate des Volumens umgekehrt proportional sein, wie es von Van der Waals angenommen worden ist.

Ueber die Theorie der inneren Cohäsion.

Denken wir uns zwei Gase gegeben, die wir als Gas (1) und Gas (2) bezeichnen wollen; sei die gesammte Masse des ersten Gases M_1 , die des zweiten M_2 , die Masse ihrer Molecüle, resp. m_1 und m_2 die mittleren Geschwindigkeiten ihrer fortschreitenden Bewegung G_1 und G_2 . Wir wollen ferner durch A_{21} die wechselseitige Cohäsion für das zweite Gas im ersten bezeichnen und ebenso durch A_{12} diejenige für das

erste Gas im zweiten. A_{21} stellt also einfach diejenige Grösse dar, um welche der Partialdruck p_2 des zweiten Gases infolge der wechselseitigen Cohäsion erniedrigt wird. Demgemäss wäre die einfache Cohäsion des ersten Gases durch A_{11} , die des zweiten durch A_{22} zu bezeichnen. Nach der Clausius'schen Gleichung wäre:

$$(III) \quad A_{11} = \frac{a_1}{Tv^2 \left(1 + \frac{2\beta_1}{v}\right)}.$$

(Es möge hier nur erwähnt werden, dass wir bei der Berechnung des Partialdruckes z. B. des Gases (2) in einem Gemisch mit dem Gas (1) A_{21} , sowohl wie A_{22} in Betracht ziehen müssen.)

Zu genauerer Betrachtung der Aenderungen in der Bewegung der Molecüle m_2 , infolge der Einwirkung der Molecüle des Gases (1), greifen wir irgend ein Molecül m_2 heraus. Zu Anfang dieses theoretischen Theiles ist hervorgehoben worden, dass die Nachbarmolecüle nur dann eine Wirkung auf einander ausüben, wenn ihre gegenseitige Entfernung kleiner ist als die sogenannte Wirkungsweite der Molecularkräfte. Diese Wirkungsweite wollen wir allgemein durch ϱ bezeichnen. Handelt es sich um diejenige, in der ein Molecül m_1 auf ein solches m_2 wirkt, so bezeichnen wir sie durch ϱ_{21} , im umgekehrten Fall mit ϱ_{12} . Nach dem Gesetz der Action und Reaction ist offenbar:

$$\varrho_{12} = \varrho_{21}.$$

In jedem einzelnen Gase möge die Wirkungsweite durch ϱ_{11} und ϱ_{22} bezeichnet werden.

Die ganze Untersuchung der inneren Cohäsion stützt sich auf die Recknagel'sche Vorstellung, dass ein Molecül m_2 des Gases (2), wenn es in hinreichender Nähe an einem Molecül m_1 des Gases (1) vorbeikommt, einen zeitlichen Verlust in seiner Bewegung erfährt. Infolgedessen wird das betrachtete Molecül m_2 in einer Secunde weniger Stösse gegen die Wand ausüben, was unbedingt eine Verminderung des Gasdruckes zur Folge haben wird.

In welcher Weise dieser zeitliche Verlust in den Bewegungen der Molecüle des Gases (2) wirklich zu Stande kommt, darauf werde ich nicht weiter eingehen. Ohne irgend

welche Hypothesen einzuführen, können wir a priori sagen, dass im Mittel dieser zeitliche Verlust in der Bewegung des Molecüls m_2 nur abhängig sein kann von seiner Geschwindigkeit G_2 , von der Kraft, mit welcher das Molecül m_1 auf m_2 einwirkt und von der Entfernung ϱ_{21} , in welcher diese Kraft zuerst eine merkliche Grösse erreicht. Ueber diese Kraft F , mit welcher ein Molecül m_1 auf die Einheit der Masse einwirkt, wird gewöhnlich die Annahme gemacht, dass sie umgekehrt proportional der n ten Potenz der Entfernung wirke, also:

$$F = \alpha \cdot m_1 \frac{1}{r^n},$$

worin α eine Constante bedeutet, die der Gravitationsconstante analog ist. Setzen wir für αm_1 einen Buchstaben k_1 , sodass also:

$$k_1 = \alpha \cdot m_1,$$

so ist:

$$(1) \quad F = k_1 \frac{1}{r^n}.$$

Ich lasse die Frage offen, welcher Werth für n einzusetzen ist, ob die Molecüle einfach dem Newton'schen oder irgend einem anderen Gesetze folgen; darüber gibt es verschiedene Hypothesen.¹⁾ Leiten wir nur die absoluten Dimensionen der Grössen k_1 und α ab für verschiedene Annahmen über die Zahl n , da in der Folge wir von diesen Dimensionen Gebrauch machen müssen. F hat die Dimensionen einer Acceleration; es ist also:

$$F = [L T^{-2}], \quad ^2)$$

folglich ist für:

$n = 2$	$k_1 = [L^3 T^{-2}]$	$\alpha = [L^3 T^{-2} M^{-1}]$
$n = 3$	$k_1 = [L^4 T^{-2}]$	$\alpha = [L^4 T^{-2} M^{-1}]$
$n = 4$	$k_1 = [L^5 T^{-2}]$	$\alpha = [L^5 T^{-2} M^{-1}]$

1) Z. B. Nach Sutherland $n = 4$. [Phil. Mag. (5) 22. p. 81. 1886; Beibl. 11. p. 319. 1887. Phil. Mag. (5) 24. p. 113 u. 168. 1887; Beibl. 12. p. 321. 1888. Phil. Mag. (5) 27. p. 305. 1889.] — Nach de Heen (Essai de phys. comparée, Bruxelles 1883. p. 74): $n = 7$. Die Ableitung de Heen's halte ich jedoch für unrichtig. Wenn die Sache wirklich richtig behandelt wäre, so würde sich ergeben $n = 5$, statt $n = 7$, wie ich in der Ztschr. f. experim. Phys. u. elementare Math., herausgeg. in Kiew v. E. Spatchinsky, Nr. 74. 1889, auseinandergesetzt habe. (NB. de Heen scheint jetzt diesen Fehler in seiner früheren Abhandlung anerkannt zu haben.)

2) L = Länge, T = Zeit, M = Masse.

Diese Annahme $F = k_1 / r^n$ über die Form der Function F werden auch wir machen, zugleich aber wie andere Autoren, uns auf den nächstliegenden Fall beschränken, dass n eine ganze Zahl ist. Die Untersuchung selber wird uns schon ergeben, welchen Werth n unter dieser Voraussetzung haben muss.

Wäre die Bewegung der Molecüle des Gases (2) vollkommen frei, so würde sich nach dem bekannten Vorgang von Joule¹⁾ und Krönig²⁾ der Partialdruck p_2 des Gases (2) einfach aus der Anzahl der Stösse der Molecüle berechnen lassen. Es wurde nämlich:

$$p_2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 G_2^2,$$

wo N_2 die Anzahl der Molecüle des Gases (2) in der Volumeneinheit bedeutet.

Bei Anwesenheit von N_1 Molecülen des Gases (1) in der Volumeneinheit wird jedoch, wie schon gesagt, die Anzahl der Stösse der Molecüle m_2 vermindert, folglich wird durch die Einwirkung dieser N_1 neuen Molecüle der Druck des Gases (2) gegen die Gefässwände um A_{21} kleiner ausfallen.

A_{21} ist eine Kraft (per Flächeneinheit), welche zu N_2 und N_1 proportional ist. Sie rührt davon her, dass jedes Molecül m_1 auf jedes Molecül m_2 pro Masseneinheit eine Kraft k_1 / r^n ausübt, falls nur $r < \varrho_{21}$ ist. Wir können also, da wir nicht mit der Einheit der Masse, sondern mit Molecülen von der Masse m_2 zu thun haben, A_{21} durch folgende Formel darstellen:

$$(2) \quad A_{21} = m_2 \cdot N_2 N_1 \cdot \Omega(G_2, \varrho_{21}, k_1),$$

wo Ω eine Function der drei Parameter G_2 , ϱ_{21} und k_1 bedeutet.

Es handelt sich jetzt darum, die Form dieser Function Ω zu bestimmen.

Im vorigen Jahre hat P. Bohl in einer wichtigen Abhandlung³⁾ gezeigt, dass auch die kleinsten Massentheilchen der Materie sich umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer Entfernung anziehen; das Newton'sche Gesetz der Attraction also als ein allgemein gültiges Naturgesetz anzusehen ist. Betrachtungen über die Abhängigkeit der Wirkungs-

1) Joule, Mem. of the Manch. lit. and phil. soc. (2) 9. p. 107. 1851.

2) Krönig, Pogg. Ann. 99. p. 315. 1856.

3) P. Bohl, Wied. Ann, 36. p. 334. 1889.

weite der Molecularkräfte von der Natur des betreffenden Körpers haben mich zu demselben Resultat geführt.¹⁾

Zunächst werde ich mich jedoch auf dieses Gesetz nicht stützen, sondern die Frage vollkommen offen lassen, welcher Werth für n in der Formel:

$$F = \frac{k_1}{r^n}$$

eingesetzt werden muss. Es wird sich schon bei der Bestimmung der Form der Function Ω aus ihren Eigenschaften herausstellen, dass die Annahme $n = 2$ die einzig zulässige ist.

Worauf es bei dieser Bestimmung wesentlich ankommt, ist, dass ρ_{21} eine von Zeit und Masse unabhängige Grösse ist; sie hat die Dimensionen einer Länge:

$$\rho_{21} = [L];$$

dass ferner k_1 in seinen Dimensionen, wie wir oben gesehen haben, ebenfalls von der Masse unabhängig ist, obgleich es die Masse m_1 des Molecüls als Factor enthält, da:

$$k_1 = \alpha \cdot m_1. \text{ } ^2)$$

Die Erwägung dieser für unseren Zweck so günstigen Umstände ermöglicht es uns, mit Hülfe der oben aufgestellten Eigenschaften der inneren Cohäsion die wirkliche oder wenigstens die einfachste Form der Function Ω festzustellen. Je kleiner ausserdem die Wirkungsweite ρ_{21} ist, desto kleiner muss auch die Cohäsion sein, und mit verschwindendem ρ_{21} muss auch die Cohäsion offenbar schwinden; denn $\rho_{21} = 0$ heisst einfach, dass die Molecüle keine anziehende Wirkung mehr aufeinander ausüben, also auch keine Cohäsion mehr existiren kann.

Nun hat A_{21} dieselben Dimensionen wie p_2 , d. h. diejenigen eines Druckes (Kraft per Flächeneinheit):

$$A_{21} = [MLT^{-2} \cdot L^{-2}] = [ML^{-1}T^{-2}].$$

N_1 und N_2 bezeichnen die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit; ihre Dimensionen sind also offenbar:

$$N_1 = [L^{-3}], \quad N_2 = [L^{-3}],$$

1) B. Galitzine, Ztschr. f. phys. Chem. 4. (4) p. 417. 1889.

2) α ist aber eine Grösse, welche einer Masse umgekehrt proportional ist.

und da:

$$m_2 = [M],$$

so ergibt sich für Ω :

$$(3) \quad \Omega = [L^5 T^{-2}].$$

Da wir so die Dimensionen von Ω kennen, gehen wir in der Bestimmung der Form dieser Function weiter. Die erste Haupteigenschaft der inneren Cohäsion bestand, wie wir gesehen haben, darin, dass sie (die einfache und die wechselseitige) von der Anziehung der Molecüle abhängt und folglich mit dieser, also mit k_1 , verschwindet. Da aber:

$$k_1 = \alpha \cdot m_1,$$

so muss, damit A_{21} zugleich mit m_1 verschwindet, Ω diese Grösse in irgend einer Potenz als Factor enthalten.¹⁾ Wir werden verschiedene Fälle unterscheiden müssen bezüglich der Art der gegenseitigen Einwirkung der Molecüle.

Erste Hypothese: $n = 2$. Dann wird, wie wir früher gesehen haben:

$$k_1 = \alpha \cdot m_1 = [L^3 T^{-2}].$$

Nun können folgende Möglichkeiten eintreten:

$$1. \text{ Fall. Sei: } \Omega = k_1 \cdot \Gamma.$$

Wenn wir die einfachste Form der Function Ω bestimmen wollen, wobei sie sich auf ein einziges Glied reducirt, kann Γ nur eine Function von ρ_{21} und G_2 sein. Die Dimensionen von Γ in diesem Falle sind:

$$\Gamma = [L^2].$$

Da Γ sich von der Zeit T unabhängig erweist, so kann es G_2 nicht enthalten (ρ_{21} hängt von der Zeit nicht ab). Da aber G_2 der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional ist, so wäre Ω und damit auch A_{21} von der Temperatur unabhängig, was wegen der zweiten synthetischen Haupteigenschaft der Cohäsion unmöglich ist. Unsere Annahme ist also unzulässig.

2. Fall. Wenn:

$$\Omega = k_1^2 \cdot \Gamma \text{ so wird } \Gamma = [T^2 L^{-1}].$$

Da Γ nur G_2 und ρ_{21} enthält, wobei eine dieser Grössen

1) Der Exponent der Potenz muss eine ganze Zahl sein, denn Ω ist der Natur der Sache nach eine einwerthige Function von k_1 und kann also, in eine Reihe entwickelt, nicht nach gebrochenen Potenzen von k_1 fortschreiten.

von der Zeit unabhängig ist, so kann T nur in der Verbindung mit L^{-1} auftreten, da:

$$G_2 = [L \cdot T^{-1}].$$

Also muss sein:

$$\Gamma = \left[\frac{L}{L^2 T^{-2}} \right].$$

Dies gibt uns ein Mittel, G_2 und ρ_{21} zu trennen; Γ nimmt also folgende Form an:

$$\Gamma = C \frac{\rho_{21}}{G_2^2},$$

worin $C = \text{const}$ ist. Hieraus folgt:

$$\Omega = C \cdot k_1^2 \frac{\rho_{21}}{G_2^2} = C \cdot x^2 \cdot m_1^2 \frac{\rho_{21}}{G_2^2} \text{ und:}$$

$$(4) \quad A_{21} = C x^2 \cdot N_2 N_1 \cdot m_2 \cdot m_1^2 \frac{\rho_{21}}{G_2^2}.$$

Diese Formel gibt alle Eigenschaften der inneren Cohäsion wieder; A_{21} schwindet mit m_2 , m_1 und ρ_{21} ; mit steigender Temperatur, d. h. mit wachsendem G_2 nimmt es ab. Daraus kann aber noch nicht geschlossen werden, dass Formel (4) wirklich die innere Cohäsion darstellt; auch die übrigen Annahmen müssen untersucht werden.

3. Fall. Wenn:

$$\Omega = k_1^3 \cdot \Gamma, \text{ so wird } \Gamma = [T^4 L^{-4}].$$

Daraus ergibt sich auf dieselbe Weise wie früher, dass Γ nur G_2 enthält, nicht aber ρ_{21} , was offenbar unmöglich ist, da Ω mit ρ_{21} zugleich schwinden muss.

4. Fall. Für:

$$\Omega = k_1^4 \cdot \Gamma \text{ wird } \Gamma = [T^6 L^{-7}] = \left[\frac{1}{L^6} \cdot \frac{1}{T^6} \cdot \frac{1}{L} \right].$$

Wir können wiederum G_2 und ρ_{21} trennen und dann nimmt Γ folgende Form an:

$$\Gamma = C \cdot \frac{1}{\rho_{21}} \cdot \frac{1}{G_2^6}.$$

Hier kann unmöglich Ω zugleich mit ρ_{21} schwinden, also ist auch diese vierte Annahme unzulässig.

Alle folgenden Annahmen liefern Resultate, welche mit jener Eigenschaft der inneren Cohäsion im Widerspruch stehen; denn ρ_{21} würde im Ausdrucke für Γ immer im Nenner vorkommen. Von allen diesen Fällen ist also nur der zweite zulässig.

Zweite Hypothese: $n = 3$. Hier werden die Dimensionen von k_1 andere sein. Wir sahen oben, dass für $n = 3$:

$$k_1 = [L^4 T^{-2}].$$

Mit diesem k_1 sind dieselben Rechnungen durchzuführen, wie oben.

1. Fall. Sei:

$$\Omega = k_1 \Gamma; \text{ daraus folgt wegen (3) } \Gamma = [L].$$

Danach wäre Γ und folglich auch die Cohäsion von der Temperatur unabhängig, was den Erfahrungsthatssachen widerspricht.

2. Fall. Für $\Omega = k_1^2 \Gamma$ ist:

$$\Gamma = [L^{-3} T^2] = \left[L^{-1} \cdot \frac{1}{L^2 T^{-2}} \right] \text{ also } \Gamma = C \cdot \frac{1}{G_2^2} \cdot \frac{1}{\varrho_{21}}.$$

Auch dies ist unzulässig, denn Γ muss mit ϱ_{21} verschwinden.

3. Fall.

$$\Omega = k_1^3 \Gamma, \quad \Gamma = [L^{-7} T^4], \quad \Gamma = C \cdot \frac{1}{G_2^4} \cdot \frac{1}{\varrho_{21}^3},$$

was ebenfalls unmöglich ist. Alle folgenden Annahmen führen offenbar auch zu unzulässigen Resultaten, da ϱ_{21} im Ausdrucke für Γ immer im Nenner vorkommt. Die Hypothese $n = 3$ führt also zu keinem Ausdruck, welcher die Eigenschaften der inneren Cohäsion wiedergäbe.

Dritte Hypothese: $n = 4$. Für diesen Fall ist:

$$k_1 = [L^5 T^{-2}].$$

1. Fall. $\Omega = k_1 \Gamma, \quad \Gamma = [L^0 T^0].$

Γ erweist sich als constant, was offenbar unmöglich ist.

2. Fall. $\Omega = k_1^2 \Gamma,$

$$\Gamma = [L^{-5} T^2] = \left[L^{-3} \cdot \frac{1}{L^2 T^{-2}} \right] \text{ also } \Gamma = C \cdot \frac{1}{G_2^2} \cdot \frac{1}{\varrho_{21}^2}.$$

Ein Verschwinden von Γ zugleich mit ϱ_{21} ist unmöglich. Diese und alle anderen Annahmen führen daher offenbar wieder zu unzulässigen Resultaten. Also ist auch die Hypothese $n = 4$ ausgeschlossen.

Wir brauchen diese Untersuchung nicht weiter fortzusetzen, da ohne weiteres einleuchtet, dass alle folgenden Annahmen $n = 5, n = 6, \text{ u. s. w.}$ Ausdrücke liefern, welche sich mit den Eigenschaften der inneren Cohäsion nicht in Einklang bringen lassen. Von allen unseren Hypothesen

erweist sich also nur die erste ($n = 2$) zulässig, und auch hier nur der zweite Fall ($\Omega = k_1^2 \Gamma$), welcher uns zu Formel (4) geführt hat.

Doch muss dieser Ausdruck noch etwas weiter durchgebildet werden.

Die Geschwindigkeit der Molecüle eines Gases ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur T direct, und der aus der Masse eines Molecüls umgekehrt proportional. Somit können wir schreiben:

$$G_2 = \text{Const.} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{m_2}}.$$

Andererseits ist, wenn wir die gesammte Masse des ersten und zweiten Gases mit M_1 und M_2 , und das von der Mischung eingenommene Volumen mit v bezeichnen:

$$N_1 = \frac{M_1}{m_1} \frac{1}{v}, \quad N_2 = \frac{M_2}{m_2} \frac{1}{v}.$$

Setzen wir dies alles in (4) ein, so erhalten wir:

$$(5) \quad A_{21} = \text{Const.} M_1 M_2 \frac{m_1 m_2}{v^2} \cdot \frac{\varrho_{21}}{T}.$$

Dies ist der theoretisch abgeleitete, wenn auch noch nicht vollkommene Ausdruck für die wechselseitige Cohäsion. Aus ihm erhalten wir die wechselseitige Cohäsion des ersten Gases im zweiten einfach durch Vertauschung der Indices. Formel (5) liefert uns zugleich einen Ausdruck für die einfache innere Cohäsion des ersten oder des zweiten Gases. Setzen wir die Indices einander gleich, so folgt:

$$(6) \quad A_{11} = \text{Const.} M_1^2 \cdot \frac{m_1^2}{v^2} \cdot \frac{\varrho_{11}}{T}, \quad A_{22} = \text{Const.} M_2^2 \cdot \frac{m_2^2}{v^2} \cdot \frac{\varrho_{22}}{T}.$$

Diese Formeln stehen in Uebereinstimmung mit dem Clausius'schen Ausdruck für die innere Cohäsion (Form. III), wenn man in ihm β_1 gegen v vernachlässigt. Wir sehen in der That, dass die innere Cohäsion der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein muss. Ausserdem erfahren wir mittelst (6) etwas über die Natur der charakteristischen Constanten der inneren Cohäsion a_1 (Form. III). Je grösser die Masse der Molecüle, desto grösser muss auch diese Constante sein; für Wasserstoffmolecüle, deren Masse verhältnissmässig sehr klein ist, wird auch bekanntlich die Cohäsionsconstante sehr klein.

Es handelt sich noch darum, die Cohäsion in einer anderen Richtung weiter zu verfolgen, um einige Klarheit über die Natur der Grösse zu verbreiten, welche in der Clausius'schen Gleichung mit β bezeichnet worden ist. Diese Untersuchung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Strenge; doch hilft sie uns eine physikalische Vorstellung über jene Grösse β zu gewinnen, und zeigt uns zugleich, aus welchen theoretischen Gründen dieselbe in dem allgemeinen Ausdruck für die innere Cohäsion eingeführt werden muss. Zunächst muss nun festgestellt werden, was eigentlich unter Wirkungsweite verstanden werden soll. In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich folgende Definition dafür vorgeschlagen, welche den Vorzug einer reellen, physikalischen Bedeutung zu besitzen scheint. Die Wirkungsweite ist diejenige Entfernung, in welcher zwei sich anziehende Molecüle sich befinden müssen, damit die zwischen ihnen wirkende anziehende Kraft unter eine bestimmte, feste, aber doch beliebig angebbare Grenze, die wir mit ϵ bezeichnen wollen, sinkt. Das ist die Wirkungsweite, welche in den Ausdrücken für die wechselseitige und einfache Cohäsion (5 und 6) vorkommt.

Sei die normale Wirkungsweite beim Vorhandensein nur zweier Molecüle R_{21} , so berechnet sich diese Grösse der Definition der Wirkungsweite gemäss aus folgender Gleichung:

$$m_2 F = \epsilon = x \frac{m_1 m_2}{R_{21}^n} \quad (\text{siehe Formel 1})$$

oder da $n = 2$ zu setzen ist:

$$(7) \quad R_{21} = \left\{ \frac{x}{\epsilon} \cdot m_1 m_2 \right\}^{1/2}.$$

Wenn nun das vom Gasgemisch eingenommene Volumen v klein ist, so wird die mittlere Entfernung der Molecüle des ersten Gases, die wir jetzt betrachten, verhältnissmässig klein ausfallen. Infolgedessen wird ein Molecül m_2 , welches sich in der Nähe von einem Molecül m_1 befindet, nicht nur von diesem, sondern auch von Nachbarmolecülen des Gases (1) in entgegengesetzter Richtung angezogen; folglich wird die

1) B. Galitzine, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. (4) p. 417. 1889.

zwischen m_1 und m_2 thätige Kraft in einer kleineren Entfernung als R_{21} unter ϵ sinken. Anders ausgesprochen, hat die Einwirkung von Nachbarmoleculen die gleiche Wirkung, als ob die Wirkungsweite etwas kleiner wäre.

Wir können deshalb in (5) ρ_{21} , welches die wirkliche und nicht die normale Wirkungsweite bedeutet, durch den Werth:

$$\frac{R_{21}}{1 + q}$$

ersetzen, wo $q > 0$ ist.

Eine genaue Bestimmung von q scheint einstweilen schwer durchführbar. Doch können wir durch folgende Ueberlegung einen vorläufigen Ausdruck für q gewinnen.

q hängt von der Wechselwirkung zwischen den Moleculen der Gase (1) und (2) unmittelbar ab, folglich muss q dem Product $m_1 m_2$ proportional sein. Je grösser ausserdem die Anzahl Moleculen m_1 ist, welche in der Volumeneinheit enthalten sind, d. h. je grösser N_1 , desto grösser muss auch q sein. Setzen wir also:

$$q = \text{Const. } m_1 m_2 N_1,$$

$$\text{so folgt: } q = \text{Const. } m_1 m_2 \frac{M_1}{m_1} \cdot \frac{1}{v} = \text{Const. } m_2 M_1 \frac{1}{v}.$$

Ersetzen wir erst R_{21} durch seinen Werth aus der Formel (7), so geht Gl. (5) und die ihr entsprechenden für A_{12} , A_{11} und A_{22} in die folgenden über:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{21} = C \cdot M_1 M_2 \cdot \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_1 m_2 \frac{1}{v}}, \\ A_{12} = C \cdot M_1 M_2 \cdot \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_2 m_1 \frac{1}{v}}; \end{array} \right.$$

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{11} = C \cdot M_1^2 \cdot \frac{m_1^3}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_1 m_1 \frac{1}{v}}, \\ A_{22} = C \cdot M_2^2 \cdot \frac{m_2^3}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{1 + C_1 \cdot M_2 m_2 \frac{1}{v}}, \end{array} \right.$$

worin C und C_1 gewisse Constanten bedeuten. Die Formeln (9) stimmen mit dem Clausius'schen Ausdruck für die innere Cohäsion (Formel III) überein.

In der Clausius'schen Formel ist als Volumeneinheit dasjenige Volumen angenommen, welches die gegebene Masse des Gases bei 0° und dem Druck einer Atmosphäre einnehmen würde. Dieses Volumen $(v_1)_0$ bestimmt sich aus der Formel:

$$M_1 = 0,001\,293 \cdot \delta_1 \frac{(v_1)_0}{g},$$

wo δ_1 das specifische Gewicht und g die Beschleunigung der Schwere bedeutet. Andererseits ist δ_1 der Masse des Moleküls direct proportional, und wir erhalten somit:

$$(v_1)_0 = c' \cdot \frac{M_1}{m_1},$$

worin $c' = \text{const.}$ Dividirt man in der Clausius'schen Formel (III) überall v durch $(v_1)_0$, so ist eine directe Vergleichung der beiden Ausdrücke für die einfache Cohäsion möglich. Es ergibt sich, wie man ohne Schwierigkeit erkennt:

$$(10) \quad a_1 = \text{Const. } \beta_1^{3/2}.$$

Um diese Beziehung einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, müssten zuverlässige Data für die Zahlenwerthe vorliegen. Leider sind alle Angaben über die Grössen a und β sehr unsicher, wie sich aus einer Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden berechneten Werthe von a ergibt.¹⁾ Andererseits kann man, wie dies von Wüllner²⁾ für Kohlensäure nachgewiesen ist, durch eine simultane Aenderung der Coëfficienten a und b in der Van der Waals'schen Gleichung, die nur eine Vereinfachung der Clausius'schen ist, eine ebenso gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erreichen. Deshalb ist auf die absoluten Werthe von a und β kein besonderes Gewicht zu legen, und es kann sich also nur um eine ganz oberflächliche Prüfung der Relation (10) handeln.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe der Coëfficienten a und β für einige Gase zusammengestellt; es sind die Werthe, welche von Sarrau³⁾ aus den Beobachtungen

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, p. 75. Hier ist jedoch zu beachten, dass zuweilen die Grössen in verschiedenen Einheiten ausgedrückt sind.) Van der Waals, l. c.

2) Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik 4. Aufl. 3. p. 111.

3) Sarrau, Compt. rend. 94. p. 847. 1882.

Amagat's über die Compressibilität der Gase berechnet worden sind. Sarrau bemerkt selbst, dass einige dieser Zahlen infolge der Schwierigkeit solcher Bestimmung als bloß angenähert richtig zu betrachten sind.

	a	β
Wasserstoff	0,055	− 0,000 430
Stickstoff	0,446	+ 0,000 263
Sauerstoff	0,548	0,000 686
Grubengas	0,930	0,000 840
Kohlensäure	2,092	0,000 949
Aethylen	2,688	0,001 919

Wir ersehen hieraus, dass in der That grösseren Werthen von β auch grössere Werthe von a entsprechen, wie es die Formel (10) erfordert. Dass β für Wasserstoff einen negativen Werth besitzt, ist nicht von Bedeutung; denn wie Sarrau ausdrücklich bemerkt¹⁾, sind diese Zahlen für Wasserstoff nur ganz angenähert richtig. Das negative β ist so zu interpretiren, dass auch das Covolumen β für Wasserstoff sehr klein, und zwar fast gleich Null ist, wie dies auch wegen der geringen Masse der Wasserstoffmoleculé nach der vorgeführten Theorie zu erwarten war.

Um die Formeln (8) und (9) in eine andere, für die weiter durchzuführenden Rechnungen bequemere Form zu bringen, führen wir in denselben statt der Massen M_1 und M_2 die Volumina $(v_1)_0$ und $(v_2)_0$ ein, welche beide Gase bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre einnehmen würden, und bringen diese Cohäsionsformeln in die Gestalt, die Clausius ihnen zuerst gegeben hat, also in die Form:

$$A = \frac{a}{T} \cdot \frac{1}{\left(\frac{v}{(v_0)} + \beta\right)^2}.$$

Führen wir noch für die einfache und wechselseitige Cohäsion die folgenden Bezeichnungen ein, welche den Clausius'schen analog sind:

$$(11) \quad \begin{cases} A_{22} = \frac{a_2}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_2)_0} + \beta_2\right]^2}, & A_{21} = \frac{a_{21}}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_2)_0} + \beta_{21}\right]^2}, \\ A_{11} = \frac{a_1}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_1)_0} + \beta_1\right]^2}, & A_{12} = \frac{a_{12}}{T} \cdot \frac{1}{\left[\frac{v}{(v_1)_0} + \beta_{12}\right]^2}, \end{cases}$$

1) „La détermination de a et de β est très incertaine“, Compt. rend. 94. p. 846. 1882.

so ergibt sich:

$$(12) \quad \begin{cases} a_{21} = \sqrt{a_1 a_2} \frac{(r_1)_0}{(r_2)_0}, & \beta_{21} = \sqrt{\beta_1 \beta_2} \frac{(r_1)_0}{(r_2)_0}, \\ a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} \frac{(r_2)_0}{(r_1)_0}, & \beta_{12} = \sqrt{\beta_1 \beta_2} \frac{(r_2)_0}{(r_1)_0}. \end{cases}$$

Auf diese Form gebracht, haben die Cohäsionsformeln eine symmetrische und auch für die Berechnung sehr bequeme Gestalt.

Die Grössen $a_2, a_1, \beta_2, \beta_1$ sind für jeden einzelnen Körper als bekannt vorauszusetzen. Aus ihnen berechnen sich nach den Formeln (12) die Constanten der wechselseitigen Cohäsion ($a_{21}, a_{12}, \beta_{21}, \beta_{12}$) und zwar in sehr einfacher Weise.

Ueber den Einfluss der Molecularausdehnung auf den Druck eines Gasgemisches.

Um den Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Molecüle auf den Druck eines Gases zu bestimmen, wollen wir dem von Van der Waals¹⁾ eingeschlagenen Weg folgen. Wir gehen dabei von dem Gas mit dem Index (2) aus. Sei ξ_2 der Durchmesser eines Molecüls m_2 und λ_2 der mittlere Abstand der Molecüle, wobei:

$$(13) \quad N_2 \lambda_2^3 = 1 \quad \text{und} \quad N_2 m_2 v = M_2 \quad \text{ist.}$$

Die entsprechenden Bezeichnungen sollen auch für das erste Gas gelten. Wenn das Gas (2) allein vorhanden ist, so ist bekanntlich die mittlere Weglänge der Molecüle dieses Gases:

$$l_2' = \frac{\lambda_2^3}{\sqrt{2} \cdot \pi \xi_2^2}.$$

Dieser Ausdruck wäre richtig, wenn die sich bewegenden Molecüle keine Ausdehnung in der Richtung ihrer Bewegung hätten, in der That wird aber die wirkliche mittlere Weglänge, die wir mit l_2 bezeichnen wollen, etwas kleiner ausfallen, wobei nach Van der Waals:

$$l_2 = l_2' - \frac{1}{2} \xi_2.$$

Hieraus erhalten wir:

$$\frac{l_2}{l_2'} = \frac{\lambda_2^3 - \frac{1}{2} \pi \xi_2^3}{\lambda_2^3}, \quad \text{oder wegen (13):} \quad \frac{l_2}{l_2'} = \frac{1 - \frac{1}{2} \pi \frac{M_2}{m_2} \cdot \xi_2^3}{1}.$$

1) Van der Waals, l. c. p. 44.

Da der Druck eines Gases der Anzahl der Stösse direct oder der mittleren Weglänge umgekehrt proportional ist, so erhalten wir unmittelbar als Verallgemeinerung und Vervollständigung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes folgenden Ausdruck:

$$(p_2 + A_{22}) \left(v - \frac{V_2}{2} \pi \cdot \frac{M_2}{m_2} \xi_2^3 \right) = R_2 T. \quad 1)$$

Gehen wir nun zu dem Gasgemisch über, so wird die Anzahl C_2 der Stösse, welche ein Molecül des zweiten Gases durch die übrigen Molecüle der beiden Gase erleidet, durch die Formel wiedergegeben:

$$(14) \quad C_2 = \pi G_2 \left[\sqrt{2} N_2 \xi_2^2 + \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \cdot N_1 \cdot \sigma^2 \right],$$

worin G_2 die mittlere Geschwindigkeit der Molecüle des Gases (2) bedeutet und:

$$(15) \quad \sigma = \frac{1}{2} (\xi_1 + \xi_2).$$

Auf die Ableitung dieser Formel kann ich hier nicht eingehen. Man findet die nöthigen Entwicklungen in O. E. Meyer's kinetischer Theorie der Gase (Breslau 1877) p. 298.

Wenn:

$$(16) \quad \mu_2 = \pi \sqrt{2} \cdot N_2 \xi_2^2, \quad \mu_1 = \pi \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} N_1 \cdot \sigma^2$$

gesetzt wird, so ist $\mu_2 G_2$ und $\mu_1 G_2$ die Anzahl der Stösse, welche das betrachtete Molecül durch die übrigen Molecüle des zweiten, resp. ersten Gases erfährt.

Wenn wir die mittlere Weglänge der Molecüle des Gases (2) im Gasgemisch mit L_2' bezeichnen, so ist, abgesehen von der Ausdehnung der Molecüle:

$$C_2 L_2' = G_2.$$

Daraus folgt:
$$L_2' = \frac{G_2}{C_2} = \frac{1}{\mu_1 + \mu_2}.$$

L_2' ist jedoch nicht der richtige Werth der mittleren Weglänge, da die Molecularausdehnung nicht berücksichtigt ist. Um die wirkliche Weglänge L_2 zu bekommen, muss eine gewisse Grösse, die wir mit $x/2$ bezeichnen wollen, von L_2' abgezogen werden.

Stiesse das betrachtete Molecül nur auf Molecüle des

1) Van der Waals. l. c. p. 56.

zweiten Gases, so wäre $x = \xi_2$; träfe es dagegen nur mit denjenigen des ersten zusammen, so wäre $x = \sigma$. In unserem Falle ist also:

$$x = \frac{\mu_2 G_2 \xi_2 + \mu_1 G_2 \sigma}{\mu_2 G_2 + \mu_1 G_2} = \frac{\mu_2 \xi_2 + \mu_1 \sigma}{\mu_2 + \mu_1}.$$

Dadurch wird:

$$L_2 = L_2' - \frac{x}{2} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\mu_2 \xi_2 + \mu_1 \sigma}{\mu_1 + \mu_2}$$

oder:
$$\frac{L_2}{L_2'} = 1 - \frac{1}{2} \mu_2 \xi_2 - \frac{1}{2} \mu_1 \sigma.$$

Setzen wir die Werthe von μ_2 und μ_1 aus (16) und diejenigen von N_1 und N_2 aus (13) ein¹⁾, so erhalten wir die folgenden zwei Hauptformeln für die Partialdrucke der beiden Gase im Gasgemische. Die zweite Formel ergibt sich aus der ersten einfach durch Vertauschung der Indices:

$$(17) \quad \begin{cases} (p_2 + A_{21} + A_{22}) \left[v - \frac{V^2}{2} \pi \frac{M_2}{m_2} \xi_2^3 - \frac{\pi}{2} \frac{M_1}{m_1} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \cdot \sigma^3 \right] = R_2' T \\ (p_1 + A_{12} + A_{11}) \left[v - \frac{V^2}{2} \pi \frac{M_1}{m_1} \xi_1^3 - \frac{\pi}{2} \frac{M_2}{m_2} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \cdot \sigma^3 \right] = R_1' T \end{cases}$$

In dieser Gestalt eignen sich die Formeln (17) nicht gut zu Rechnungen. Durch Einführung bekannter Grössen werden sie aber eine bequemere Form erhalten. Zu diesem Zweck bezeichnen wir wieder durch $(v_2)_0$ und $(v_1)_0$ das Volumen, welche das zweite, resp. erste Gas bei 0° unter dem Drucke einer Atmosphäre annimmt. Die Clausius'sche Zustandsgleichung kann folgendermassen geschrieben werden:

$$(18) \quad (p_2 + A_{22}) [v - b_2 (v_2)_0] = R_2 \cdot (v_2)_0 T,$$

wo:
$$(v_2)_0 = c' \cdot \frac{M_2}{m_2}.$$

b_2 ist ebenfalls für jedes einzelne Gas als eine bekannte Grösse anzusehen, und es muss in den Formeln (17) an Stelle von ξ_2 eingeführt werden.

Setzt man M_1 in der ersten der beiden Formeln (17) gleich Null, so ergibt sich durch Vergleichung mit Formel (18):

$$\xi_2^3 = \frac{2c'}{\pi V^2} b_2; \quad R_2' = (v_2)_0 R_2,$$

und analog:
$$\xi_1^3 = \frac{2c'}{\pi V^2} b_1; \quad R_1' = (v_1)_0 R_1.$$

1) Beide Gase haben das gemeinsame Volumen v .

Führen wir nun folgende Bezeichnungen ein:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \sigma &= \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}, \\ b_{21} &= \frac{(v_1)_0}{(v_2)_0} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_1}} \cdot \sigma^3, & b_{12} &= \frac{(v_2)_0}{(v_1)_0} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_2}} \cdot \sigma^3. \end{aligned} \right.$$

so folgt, wie man ohne Schwierigkeit erkennt, da:

$$c' = \frac{m_2}{M_2} (v_2)_0 = \frac{m_1}{M_1} (v_1)_0$$

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} (p_2 + A_{22} + A_{21}) \left[\frac{v}{(v_2)_0} - b_2 - b_{21} \right] &= R_2 T, \\ (p_1 + A_{11} + A_{12}) \left[\frac{v}{(v_1)_0} - b_1 - b_{12} \right] &= R_1 T. \end{aligned} \right.$$

Diese Schlussformeln ermöglichen die Berechnung der wirklichen Partialdrucke p_1 und p_2 der beiden Gase im Gemisch; sie stellen die verallgemeinerte Zustandsgleichung eines Gases in einer Mischung dar, und sind infolge ihrer symmetrischen Gestalt für die Rechnung besonders bequem; b_2 und b_1 , sowie auch R_2 und R_1 sind für jedes einzelne Gas als bekannt zu betrachten. Die anderen von der räumlichen Ausdehnung der Molecüle abhängigen Glieder b_{21} und b_{12} ergeben sich aus den Gleichungen (19). Die Cohäsionsglieder sind aus den Gleichungen (11) und (12) zu entnehmen.

Prüfung der vorgeführten Theorie.

Die erste Anwendung der vorgeführten Theorie machen wir auf die Versuche Andrews' über die Zusammendrückbarkeit eines Gemisches von 3 Vol. CO_2 und 4 Vol. N_2 . Diese Versuche sind besonders umfangreich, und da sie bei sehr hohen Drucken ausgeführt sind, werden etwaige Unvollkommenheiten der Theorie bald zum Vorschein kommen. Hier muss gleich darauf aufmerksam gemacht werden, dass die erste Clausius'sche Zustandsgleichung, welche die Grundlage der vorgeführten Theorie bildet, nach Clausius selbst nicht ganz richtig ist ¹⁾; deshalb werden für sehr grosse Compressionen ziemlich abweichende Resultate zu erwarten sein.

1) Clausius gab später dieser Gleichung eine complicirtere Form. Wied. Ann. 14. p. 279. 692. 1881. Für CO_2 bei einem Druck von 223 Atm. und bei einer Temperatur von 64° war der Unterschied zwischen

Es scheint sich nun bei der Anwendung der Theorie herauszustellen, dass, wenn zwei ungleichartige Molecüle sich in sehr grosser Nähe befinden, neue Kräfte auftreten. Wir wurden oben bei der Betrachtung des molecularen Kraftgesetzes zu der Annahme geführt, dass auch die Molecüle sich nach dem Newton'schen Gesetz anziehen; doch zeigen die Beobachtungen von Andrews, dass wenn zwei ungleichartige Molecüle sehr benachbart sind, sie sich etwas schwächer anziehen, als es das Newton'sche Gesetz fordern würde; für grössere Entfernungen der Molecüle von einander scheint dieses dagegen richtig zu sein.

Dass verschiedenartige Molecüle unter Umständen sich nicht gerade streng nach dem Newton'schen Gesetz anziehen werden, kann man auch aus anderen Gründen vermuthen. Wüllner sagt z. B. bei der Betrachtung der verschiedenen Aggregatzustände der Materie¹⁾: „Wir müssen deshalb schliessen, dass die zwischen den Molecülen thätigen Kräfte nicht lediglich von der Masse und den Abständen der Molecüle, sondern auch von der Natur derselben abhängig sind.“ Wenn andererseits die Anziehung zweier sehr nahe benachbarter Molecüle blos von ihren Massen und ihrer gegenseitigen Entfernung abhängig wäre, so könnte man erwarten, dass verschiedenartige Flüssigkeiten in beliebigen Verhältnissen sich mischten, was doch bekanntlich keineswegs der Fall ist.

Ueber die Natur dieser neuen Kräfte wissen wir nichts.

Die Beobachtungen von Andrews zeigen nur, dass sie bei sehr hohen Compressionen, also bei sehr kleinen relativen Entfernungen der ungleichartigen Molecüle zum Vorschein kommen. Diese neuen Kräfte müssen folglich in der verallgemeinerten Zustandsgleichung auch berücksichtigt werden, was in folgender Weise geschah:

In der Formel:

$$F = \alpha \cdot m_1 \cdot \frac{1}{r^n},$$

dem beobachteten und nach der ersten Clausius'schen Formel berechneten Werth des Druckes fast 21 Atm. Siehe Wüllner, Lehrb. der Experimentalphys. 3. p. 116. IV. Aufl.

¹⁾ Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Aufl. 1. p. 194.

welche die Kraft darstellt, welche das Molecül m_1 die Einheit der Masse des Molecüls m_2 anzieht, wurde der Proportionalitätsfactor x mit einem aus den Beobachtungen selber zu ermittelnden Parameter x multiplicirt; nach dem vorher gesagten muss $x < 1$ sein.

Es ist sehr leicht einzusehen, dass durch die Einführung dieses Parameters x die Gleichungen (11) nur insoweit geändert werden, als a_{21} und a_{12} den Factor $x^{3/2}\beta_{21}$ und β_{12} den Factor x bekommen.

Es ergab sich aus Andrews' Beobachtungen, dass x im Mittel zwischen 0,8 und 0,9 liegt; ich habe für die Covolumina β_{21} und β_{12} x einfach gleich 0,9 gesetzt ¹⁾, denn bei der Berechnung des Covolumens kommt es nicht auf die genaue Kenntniss dieses Parameters x an, da β nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Grösse der Cohäsion hat.

In dieser Weise, durch Vervollständigung der vorliegenden Zustandsgleichungen, sind die Berechnungen durchgeführt worden. Die benutzten Constanten waren die folgenden:

Kohlensäure.	Stickstoff.
$a_2 = 2,093\ 5$	$a_1 = 0,446\ 4$
$\beta_2 = 0,000\ 977$	$\beta_1 = 0,000\ 263$
$b_2 = 0,000\ 843$	$b_1 = 0,001\ 359$
$R_2 = 0,003\ 688$	$R_1 = 0,003\ 663$
$m_2 = 43,9$	$m_1 = 28,0$
$(v_1)_0 = \frac{1}{3}$	$(v_2)_0 = \frac{3}{4}$
$(v_2)_0 = \frac{1}{3}$	$(v_1)_0 = \frac{1}{4}$

In den folgenden Tabellen sind die Resultate dieser Rechnungen zusammengestellt; hierin bedeuten:

v das von der Mischung eingenommene Volumen,

t die Temperatur der Mischung,

p_1 den nach der Theorie berechneten Partialdruck des Stickstoffs,

p_2 den nach der Theorie berechneten Partialdruck der Kohlensäure,

p_g den beobachteten (corrigirten) Gesamtdruck,

δ die Differenz $(p_1 + p_2 - p_g)^2$

1) Für a_{21} und a_{12} dagegen die über den Tabellen gegebenen Werthe.

2) p_1 , p_2 , p_g und δ sind in Atmosphären ausgedrückt.

Erste Beobachtungsreihe ($x = 0,877$).

v	t	p_1	p_2	$p_1 + p_2$	p_g	δ
0,02138	2,32 ^o	26,08	17,16	43,24	43,30	— 0,06
1805	2,34	30,73	19,69	50,42	50,36	+ 0,06
1681	2,08	32,89	20,78	53,67	53,52	0,15
1575	2,38	35,08	21,88	56,96	56,85	0,11
1455	2,06	37,81	23,17	60,98	60,85	0,13
1338	2,10	41,01	24,63	65,64	65,42	0,22
1229	2,16	44,53	26,15	70,68	70,43	0,25
998	2,21	54,44	29,95	84,39	84,03	0,36
881	2,21	61,42	32,21	93,63	93,33	0,30
772	2,17	69,84	34,49	104,3	104,2	0,1
668	2,21	80,59	36,83	117,4	117,4	0,0
568	2,25	94,97	39,08	134,1	134,9	— 0,8

Zweite Beobachtungsreihe ($x = 0,857$).

v	t	p_1	p_2	$p_1 + p_2$	p_g	δ
0,02350	7,50 ^o	24,37	16,34	40,71	40,79	— 0,08
2231	7,50	25,65	17,08	42,73	42,78	— 0,05
2109	7,50	27,09	17,92	45,01	44,99	+ 0,02
1987	7,53	28,71	18,82	47,53	47,49	0,04
1744	7,51	32,62	20,94	53,56	53,36	0,20
1625	7,59	34,96	22,17	57,13	56,88	0,25
1512	7,50	37,49	23,43	60,92	60,68	0,24
1391	7,50	40,67	24,96	65,63	65,25	0,38
1274	7,50	44,30	26,64	70,94	70,30	0,64
1149	7,50	49,00	28,68	77,68	76,88	0,80
1054	7,51	53,31	30,44	83,75	83,84	— 0,09 ¹⁾
926	7,50	60,52	33,11	93,63	92,80	+ 0,83
808	7,08	69,09	35,80	104,9	103,5	1,4
691	7,48	80,95	39,11	120,1	117,6	2,5
495	7,54	114,8	45,33	160,1	160,1	0,0
422	7,50	137,5	48,05	185,6	188,6	— 3,0
404	7,49	144,8	48,84	193,6	197,5	— 3,9
332	7,50	186,8	53,44	240,2	254,8	—14,6
272	7,49	254,6	63,49	318,1	356,9	—38,8

Dritte Beobachtungsreihe ($x = 0,857$).

v	t	p_1	p_2	$p_1 + p_2$	p_g	δ
0,02445	31,35 ^o	25,74	17,66	43,40	43,51	— 0,11
2055	31,31	30,56	20,59	51,15	51,21	— 0,06
1795	31,21	34,94	23,12	58,06	58,07	— 0,01
1542	31,40	40,64	26,32	66,96	66,96	0
1337	31,14	46,79	29,55	76,34	76,30	+ 0,04
1045	31,06	59,83	35,86	95,69	95,33	0,36
816	31,36	76,97	43,14	120,1	119,1	1,0
586	31,35	108,9	54,08	163,0	161,9	1,1
377	31,30	182,6	72,96	255,6	262,8	— 7,2

1) Die Zahlen der 11. Zeile sind, wie oben erwähnt, nicht ganz sicher.

Vierte Beobachtungsreihe ($x = 0,804$).

r	t	p_1	p_2	$p_1 + p_2$	p_g	δ
0,02635	48,22 ⁰	25,47	17,81	43,28	43,13	+ 0,15
2239	48,11	29,98	20,67	50,65	50,48	+ 0,17
1929	48,48	34,87	23,67	58,54	58,85	— 0,31
1682	48,43	40,50	27,03	67,53	68,03	— 0,50
1448	48,66	46,58	30,54	77,12	77,39	— 0,27
896	48,38	76,08	45,69	121,8	121,4	+ 0,4
646	48,49	107,8	59,38	167,2	166,3	+ 0,9
430	48,47	172,8	82,63	255,4	269,8	— 14,4

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist als eine befriedigende zu bezeichnen. In der That werden erst bei sehr hohen Compressionen die Abweichungen bedeutend; aber es war auch kaum anders zu erwarten, da nach dem oben Gesagten der Parameter x keine Constante sein kann, sondern für abnehmende Abstände der Molecüle selbst kleiner werden muss. Dieser Umstand konnte hier jedoch nicht in Betracht gezogen werden, da wir über die Natur jener Kräfte, welche hier ins Spiel kommen, nichts wissen. Deswegen musste die berechnete wechselseitige Cohäsion zu gross und demnach der Gesamtdruck zu klein ausfallen.

Die auffallend grossen Abweichungen in den letzten Zahlen der Tabellen 2, 3 und 4 könnten auch theilweise daher rühren, dass der corrigirte Gesamtdruck p_g der Mischung bei sehr grossen Compressionen etwas fehlerhaft sein mag; denn der am Wasserstoffmanometer beobachtete Druck erfordert zuweilen ganz beträchtliche Correctionen.¹⁾ Nun aber sind die Constanten in der Clausius'schen Zustandsgleichung, welche zur Bestimmung dieser Correctionen gedient haben, keineswegs als definitiv festgestellt zu betrachten, wie Sarrau selbst ausdrücklich bemerkt.²⁾ („Aussi . . . ne peuvent-ils être admis que sous les plus expresses réserves.“)

Andererseits ist es wohl möglich, dass die manometrischen Angaben bei sehr hohen Drucken mit einer von den Wänden verursachten Fehlerquelle behaftet sind, welche jedoch bei solchen Untersuchungen nie berücksichtigt wird.

1) Maximale Correction 73 Atmosphären.

2) Sarrau, Compt. rend. 94. p. 846. 1882.

In der That bemerkt Hannay¹⁾, dass Manometer mit kleinem Durchmesser verhältnissmässig grössere Drucke als Manometer mit grösserem Durchmesser zeigen. Wäre keine störende Ursache vorhanden, so müssten die Angaben unabhängig vom Durchmesser des Rohres sein.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass die Constanten für Stickstoff und Kohlensäure, welche diesen Rechnungen zu Grunde liegen, auch etwas unsicher sind, was den berechneten Gesamtdruck beträchtlich beeinflussen kann. Wenn wir z. B. in dem Werthe von b_1 für Stickstoff einen Fehler von 0,0₃1 voraussetzen, so würde das in dem berechneten letzten Druck der zweiten Tabelle schon

16½ Atmosphären

ausmachen. Aus allen diesen Gründen können wir den letzten Zahlen der vorliegenden Tabellen kein besonderes Gewicht beilegen.

Vergleichen wir nun die wirklichen Partialdrucke der beiden Gase, wie ich die Grössen p_1 und p_2 in diesen Tabellen bezeichnen will mit den nach dem Dalton'schen Gesetz berechneten (vgl. frühere Tabellen p. 597—598), so ergibt sich aus den beiden Tabellen, welche der ersten Beobachtungsreihe entsprechen, dass die wirklichen Partialdrucke des Stickstoffs und der Kohlensäure, p_1 und p_2 , immer kleiner sind als die nach dem Dalton'schen Gesetz berechneten, welche ich zur Unterscheidung durch p_1' und p_2' bezeichnen werde. Obgleich also p_2 kleiner ausfällt als p_2' , müsste doch zuletzt unter diesem Drucke die Kohlensäure schon flüssig werden. Da dies aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist, reicht also der Druck, welcher der Spannkraft des gesättigten Dampfes der reinen Kohlensäure entspricht, unter diesen Umständen nicht mehr aus, die Kohlensäure flüssig zu machen; wir wissen ja auch, dass die kritische Temperatur der Kohlensäure in diesem Gemische erheblich erniedrigt wird.

Dieselben Bemerkungen gelten auch für die Tabellen II; p_1 und p_2 fallen ebenfalls kleiner aus als p_1' und p_2' ; die letzten wirklichen Partialdrucke werden jedoch grösser als die nach dem Dalton'schen Gesetze berechneten; trotzdem

1) Hannay. Proc. Roy. Soc. 31. p. 520. 1881.

wird die Kohlensäure nicht flüssig. Der wirkliche Partialdruck der Kohlensäure nimmt bei Verkleinerung des Volumens immer noch stetig zu, während der nach dem Dalton'schen Gesetze berechnete, wie man aus der früheren Tabelle sehen kann, bei weiterer Verkleinerung des Volumens anfängt abzunehmen, was darauf hindeutet, dass wir uns auf dem charakteristischen Curvenstück der Isotherme befinden müssen.

Auch in den Tabellen III und IV sind p_1 und p_2 im allgemeinen kleiner als p_1' und p_2' ; in Tab. IV ist jedoch der Unterschied zwischen p_1 und p_1' , sowie auch zwischen p_2 und p_2' (mit Ausschluss der letzten Zahlen) sehr gering. Dass bei sehr grossen Compressionen die wirklichen Partialdrucke verhältnissmässig grösser ausfallen, kann man sich dadurch erklären, dass bei kleinen Volumina die räumliche Ausdehnung der Molecüle die überwiegende Rolle spielt.

Wir wenden uns jetzt zu den anderen Beobachtungen, und zwar zuerst zu denjenigen von Guglielmo und Musina.

Da diese und die weiter unten zu besprechenden Versuche immer bei verhältnissmässig kleinen Compressionen erfolgten, wo also der durchschnittliche Abstand der Molecüle gross war, so brauchen wir auf jene neuen, vorher erwähnten Molecularkräfte hier keine Rücksicht zu nehmen, und können also die Formeln in ihrer einfachen Gestalt anwenden. Da aber diese Beobachtungen alle unmittelbar den Werth von Δ geben, so muss dasselbe zuerst aus den früheren Gleichungen abgeleitet werden.

Es ist: $\Delta = p_2' + p_1' - (p_2 + p_1).$

Diese Partialdrucke ergeben sich aus den Formeln (18) und (20). Es folgt daraus, wenn man bedenkt, dass bei diesen kleinen Compressionen $(b/(v/(v)_0))^2$, sowie das Covolumen β gegen $v/(v)_0$ vernachlässigt werden darf (siehe Formeln (11)):

$$(21) \quad \Delta = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{a_{21}}{v} \right)^2 + \left(\frac{a_{12}}{v} \right)^2 \right] - T \left[\frac{R_2 \cdot b_{21}}{\left(\frac{v}{(v_2)_0} \right)^2} + \frac{R_1 \cdot b_{12}}{\left(\frac{v}{(v_1)_0} \right)^2} \right].$$

Um Δ in Millimetern auszudrücken, muss es noch mit 760 multiplicirt werden.

Gl. (21) lässt deutlich erkennen, dass Δ , welches sich als eine Differenz zweier Glieder darstellt, positiv oder negativ

ausfallen kann, je nach der relativen Grösse der beiden Summanden.

Ehe ich zur Anwendung der Formel (21) übergehe, muss ich kurz andeuten, wie die charakteristischen Constanten a und b für einige Körper berechnet worden sind.

Bezeichnen wir durch p_k den kritischen Druck, durch v_k das kritische Volumen und durch T_k die absolute kritische Temperatur eines Körpers, so berechnen sich bekanntlich¹⁾ bei Zugrundelegung der Clausius'schen Zustandsgleichung diese drei unbekannten Grössen aus folgenden drei Gleichungen:

$$\left[p + \frac{a}{T(v + \beta)^2} \right] (v - b) = R T, \quad \frac{dp}{dv} = 0, \quad \frac{d^2 p}{dv^2} = 0.$$

Als Lösung dieses Systems von Gleichungen erhalten wir die folgenden Werthe für v_k , p_k und T_k :

$$(22) \quad v_k = 3b + 2\beta, \quad (23) \quad p_k = \frac{a}{27 T_k (b + \beta)^2},$$

$$(24) \quad T_k^2 = \frac{8a}{27(b + \beta) R}.$$

Der kritische Druck und die kritische Temperatur sind, obgleich zuweilen die von verschiedenen Experimentatoren angegebenen Werthe nicht sehr gut untereinander übereinstimmen, als bekannt zu betrachten. Um b getrennt von β zu erhalten, müssten wir das kritische Volumen der betreffenden Substanz kennen; leider liegen aber keine zuverlässigen Zahlenangaben über die kritischen Volumina der Körper vor. Diese Schwierigkeit wurde in folgender Weise zu umgehen gesucht.

Es ist ersichtlich, dass die Gleichungen (23) und (24) sich nicht nur aus der Clausius'schen Zustandsgleichung ergeben, sondern auch aus der Formel:

$$\left[p + \frac{a}{T v^2} \right] [v - (b + \beta)] = R T.$$

Diese vereinfachte, allerdings nur annähernd richtige Zustandsgleichung wurde statt der allgemeinen Clausius'schen benutzt und überall b durch $(b + \beta)$ ersetzt, wie es

1) Vgl. z. B. Sarrau, Compt. rend. 94. p. 639. 1882.

sich aus dem kritischen Druck und aus der kritischen Temperatur des betreffenden Körpers ergibt.

Hier mögen die Constanten zunächst zusammengestellt sein.¹⁾

	T_k	P_k	σ	$h + \beta$	R
Aethyläther	463,0°	36,9 Atm.	16,78	0,00603	0,003865
Schweflige Säure .	428,4	78,9	5,84	0,00253	0,003732
Schwefelkohlenstoff	544,8	74,7	13,28	0,00348	0,003828
Luft ²⁾	—	—	1,055	0,00294	0,003666

Auch hier ist als Einheit der Drucke der einer Atmosphäre, als Einheit der Volumina dasjenige Volumen, welches die gegebene Menge Substanz bei 0° und unter dem Druck einer Atmosphäre einnehmen würde, angenommen.

Die Beobachtungen Guglielmo's und Musina's ergaben die folgenden Werthe für die Grösse der Abweichungen Δ . Daneben befinden sich die nach der Theorie berechneten Werthe von Δ ; t bedeutet die Temperatur, h die Spannkraft des Schwefelkohlenstoffdampfes.

Schwefelkohlenstoff — Luft.

t	30,2	28,8	29,1	29,0	29,2	28,3 ° C.	M. W. 29,1 ° C.
h	375	370	414	365	397	404 mm.	M. W. 388 mm.
Δ (beob.)	1,1	1,0	0,7	1,0	1,3	1,6 mm.	M. W. 1,1 mm.

Aus den Berechnungen ergibt sich: $\Delta = 1,9$ mm.

Aethyläther — Luft.	Aether — Wasserstoff.	Aether — Kohlensäure.
Beobachtet $\Delta = 2,3$ mm.	Beobachtet $\Delta = 1,6$ mm.	Beobachtet $\Delta = 6,3$ mm.
Berechnet $\Delta = 2,6$	$\Delta = 0,9$	Berechnet $\Delta = 5,0$
	M. W. $\Delta = 1,3$ mm.	
	Berechnet $\Delta = -1,3$	

Ausgenommen bei Aether — Wasserstoff ist die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung eine gute, insbesondere wenn man die Unsicherheit bedenkt, welche bezüglich der beobachteten Werthe von Δ selber herrscht.³⁾

1) Tabellen von Landolt u. Börnstein, p. 62. Berlin 1883.
 2) Diese Constanten sind aus den von O. E. Meyer (kinetische Th. der Gase, p. 74) aus den Beobachtungen Regnault's über die Compressibilität der Luft berechneten abgeleitet.
 3) Ich habe schon hervorgehoben, dass die Werthe der Constanten für Wasserstoff als etwas unsicher zu betrachten sind.

Anwendung der Theorie auf die Beobachtungen von Braun. Die Constanten für verschiedene hier vorkommende Gase, welche ebenfalls theilweise bei den Beobachtungen Guglielmo's und Musina's vorkamen, habe ich Sarrau entnommen.¹⁾ Nur für Kohlensäure habe ich wieder die von Blümcke²⁾ berechneten Constanten benutzt.

	Δ	
	Beobachtet	Berechnet
SO ₂ — CO ₂	+ 5,3 mm (R) + 3,9 (F)	+ 3,7 mm
SO ₂ — H ₂	+ 1,6 (R) + 0,16 (F)	— 0,57
SO ₂ — N ₂	+ 2,7 (R) + 1,3 (F)	+ 1,3
CO ₂ — Luft	+ 0,36	+ 1,2
CO ₂ — H ₂	— 0,04	— 0,18
Luft — H ₂	— 0,22	— 0,71
N ₂ — H ₂	— 0,43	— 0,45

Wenn man die abweichenden Werthe bedenkt, die man bei den beobachteten Grössen Δ nach Reduction wegen der Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz nach Regnault oder Fuchs erhält³⁾, ist wiederum die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen als eine gute zu bezeichnen. Die Zahlen haben denselben Verlauf, und auch die negativen Werthe von Δ , die auf den ersten Blick auffallen könnten, ergeben sich aus der theoretischen Formel.

Anwendung der Theorie auf den kritischen Zustand.

Wir haben früher gesehen, dass aus der Clausius'schen Zustandsgleichung sich folgende Gleichung (Formel 24) für das Quadrat der kritischen Temperatur des Körpers (T_2) ausgedrückt durch die charakteristischen Constanten derselben, ergibt:

$$T_2^2 = \frac{8 \alpha_2}{27 (b_2 + \beta_2) R_1}.$$

T_2 ist die normale kritische Temperatur. Die durch das indifferente Gas abgeänderte kritische Temperatur ergibt:

1) Compt. Rend. **94**. p. 847. 1882. Für diese Gase konnte die ursprüngliche Clausius'sche Zustandsgleichung benutzt werden, doch war hier β gegen $v/(v)_0$ immer zu vernachlässigen.

2) Beibl. **12**. p. 458. 1888.

3) Siehe die Beobachtungen Braun's. Wied. Ann. **34**. p. 943. 1888.

sich auf analoge Weise aus der verallgemeinerten Zustandsgleichung (20). Bezeichnen wir diese abgeänderte kritische Temperatur durch T'_2 , so folgt, bei Vernachlässigung von Gliedern von der Ordnung $(\beta/(v/(v)_0))^2$:

$$(25) \quad T'^2_2 = \frac{8(a_2 + a_{21})}{27(b_2 + b_{21} + \beta)} R_2,$$

wo
$$\beta = \frac{a_2\beta_2 + a_{21}\beta_{21}}{a_2 + a_{21}} \text{ ist.}$$

Ogleich Formel (25) auf theoretischem Wege abgeleitet worden ist, betrachte ich sie doch nur als eine provisorische Gleichung; denn die verallgemeinerte Zustandsgleichung eines Körpers bei Anwesenheit eines Gases, aus welcher diese Gleichung abgeleitet wurde, ist, wie wir bei der Prüfung der Theorie an den Beobachtungen Andrews' sahen, nicht vollständig richtig. Es schienen eben bei grossen Compressionen neue Kräfte aufzutreten, welche die Einführung des Parameters x erforderten.

Deshalb kann Gleichung (25) bei grossen Werthen des Verhältnisses $(v_1)_0/(v_2)_0$, solange der Parameter x unbekannt ist, keine richtigen Resultate liefern. Für kleine Werthe von $(v_1)_0/(v_2)_0$ kann sie indessen als richtig betrachtet werden.

Hier kommt es nicht so darauf an, einen genauen Ausdruck für die Erniedrigung der kritischen Temperatur zu bekommen; denn eine Verification der vorstehenden Gleichung ist leider im allgemeinen nicht möglich, weil die Constanten b und β , welche in ihr vorkommen, nicht getrennt bekannt sind. Ich lege blos Gewicht auf das Princip, nach welchem die Aenderung der kritischen Temperatur einer Flüssigkeit zu berechnen ist. Zuerst ist zu untersuchen, welche Aenderung in der normalen Zustandsgleichung des Körpers durch das andere Gas hervorgebracht wird; wenn diese Aenderung bekannt ist, so kann man die neue kritische Temperatur berechnen.

Nur auf die Beobachtungen Andrews' soll diese Formel angewendet werden; $(v_1)_0/(v_2)_0$ hat hier einen grossen Werth, doch wird dies nicht hinderlich sein, da wir aus der Zusammendrückbarkeit des Gemisches den Werth des Parameters x kennen.¹⁾

1) a_{21} wird den Factor $x^{\frac{1}{2}}$ und β_{21} den Factor x bekommen.

Obgleich die Beobachtungen im allgemeinen sehr constante Werthe von x ergeben, scheinen doch bei kleineren Volumina auch die Werthe von x kleiner zu sein, was sich nach dem vorher Gesagten auch erwarten liess. Bei den Beobachtungen Andrews', aus welchen ich diese Werthe von x berechnet habe, hat sich die Bildung einer Flüssigkeit nie wahrnehmen lassen; hier, bei der Berechnung der kritischen Temperatur, handelt es sich aber gerade um das Uebergangsstadium einer Flüssigkeit, und da in flüssigem Zustande die Molecüle im allgemeinen viel näher aneinander gelagert sind als im gasförmigen, so wird der Werth von x verhältnissmässig auch viel kleiner ausfallen. Deshalb habe ich zur Berechnung der erniedrigten kritischen Temperatur der Kohlensäure den kleinsten aus Andrews' Beobachtungen sich ergebenden Werth von x genommen, nämlich:

$$x = 0,679.$$

Mit diesem Werth sind die kritischen Temperaturen der beiden von Andrews untersuchten Gemische nach der oben entwickelten Theorie berechnet:

Erstes Gemisch: 3 Vol. CO_2 mit 4 Vol. N_2 :

Berechnete kritische Temperatur = -24°C .

Beobachtete „ „ = -20°C .

Zweites Gemisch: 3,43 Vol. CO_2 mit 1 Vol. N_2 :

Berechnete kritische Temperatur = $+15^\circ \text{C}$.

Beobachtete „ „ = $+14^\circ \text{C}$.

Formel (25) lässt auch bei einer passenden Combination der in ihr vorkommenden Grössen die Möglichkeit solcher Fälle erkennen, wo die kritische Temperatur T_2 selbst ausserhalb derjenigen, T_1 und T_2 , der Bestandtheile liegen kann.

Bemerkung. In ähnlicher Weise, wie man die Aenderung der kritischen Temperatur berechnet, kann man aus der verallgemeinerten Zustandsgleichung die Aenderung des kritischen Druckes bestimmen.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg i. E.

**X. Ueber die Ausbildungszeit der electromotorischen Kraft Quecksilber | Electrolyt;
von F. Paschen.**

(Hierzu Taf. VI Fig. 3—12.)

Wir wollen annehmen, dass bei dem Zustandekommen der electromotorischen Kraft ¹⁾ an der Grenzfläche zwischen einem Metall *M* und einem Electrolyten *E* eine Bewegung irgend welcher Art von Ionen, also von träger Masse, stattfindet. Die electromotorische Kraft und die hypothetische Ionenbewegung seien nach irgend welchen Gesetzen so miteinander verknüpft, dass die eine nicht ohne die andere in Erscheinung treten kann.

Es folgt, dass die electromotorische Kraft Zeit zu ihrer Ausbildung braucht und zwar in folgendem Sinne: Während einer gewissen Zeitdauer nach der Bildung der Grenzfläche *M | E* findet noch keine Ionenbewegung statt, und es tritt noch keine Ladung der Fläche ein. Von einem bestimmten Zeitpunkte an beginnt Beides. Die Ladung schreitet als Function der Zeit voran ²⁾ und endigt nach bestimmter Zeit (abgesehen von langsamen Zunahmen, von welchen später die Rede ist). Gleichzeitig sind die Ionen in einen ebenfalls hypothetischen Gleichgewichtszustand zu dem Metalle gelangt. Es findet keine Bewegung mehr statt.

Dass der Zustand der Ladungslosigkeit für die Grenzfläche Quecksilber | Electrolyt herstellbar ist, habe ich früher gezeigt.³⁾ Die folgenden Versuche bezwecken eine genauere Kenntniss der für diesen Zustand nothwendigen Bedingungen und beziehen sich ferner auf die bezeichnete Ladungscurve. Sie lassen gemäss unserer Annahme das Phänomen der Tropfelectrode in einem von früheren Anschauungen etwas abweichenden Lichte erscheinen und sind unabhängig von jeder

1) Soll im Folgenden ohne Sinnesunterschied mit: Spannungsdifferenz, Potentialdifferenz, Potentialsprung, electriche Differenz, Ladung bezeichnet und mit e. K. abgekürzt werden.

2) Soll Ladungsfuction odor Ladungscurve heissen.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42. 1890.

specielleren Annahme über das Wesen des Potentialsprunges. Wir haben bereits früher zu der Erklärung unserer Strahlelectrode das Princip der Doppelschichten nicht benutzt. Es sei auch hier wieder ausser Betracht gelassen. Alle von mir früher und jetzt wieder an der Strahl- oder Tropfelectrode beobachteten Erscheinungen, lassen sich aus unserer allgemeinen Annahme einfach verstehen.

Zur Untersuchung gelangten Lösungen der vier Electrolyte H_2SO_4 , HCl , CuSO_4 , ZnSO_4 , in deren Ladungscurven sich Verschiedenheiten erwarten liessen.¹⁾

Der Beginn der Ladung

findet, wie früher gezeigt¹⁾, für jede Strahlelectrode bei einem bestimmten Drucke statt. Je grösser cet. par. die Ausflussöffnung, desto kleiner ist dieser Druck. Er variirt für verschiedene Electrolyten. Es soll die Grösse ermittelt werden, von welcher die Ladung des richtig justirten Strahles (S) und insbesondere seine Ladungslosigkeit abhängt.

Wir messen zu dem Zwecke den Versuchsstrahl aus, indem wir seinen Querschnitt und die durch denselben pro Secunde fliessende Quecksilbermasse ermitteln.

Zwei heberförmig communicirende Näpfe N_1 und N_2 (Fig. 3) enthalten die gleiche Lösung E . N_1 hält vorher eingeschüttetes Quecksilber Hg_1 , welches durch Platin p abgeleitet wird. Ueber N_2 fliessen zwei Strahlelectroden S_1 und S_2 . S_1 ist die Versuchselectrode mit so weitem Rohr, dass sich die Höhe ihrer Quecksilbersäule h durch den Abfluss in 15 Minuten höchstens um 2 mm verringert. S_2 ist eine 200 cm hohe Strahlelectrode. Bezüglich sonstiger Einzelheiten, speciell des benutzten Capillarelectrometers, verweise ich auf meine früheren Angaben.

Wir messen in folgender Reihenfolge:

1. die e. K. $\text{Hg}_1 | E | S_2 = \text{Hg} | E$
2. „ „ $\text{Hg}_1 | E | S_1 = \text{Hg} | E - S_1 | E$
3. den Durchmesser des Strahles $= 2r$
4. das Gewicht m_t des in bestimmter Zeit t abfliessenden Quecksilbers m .

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 205. 1890. In der Zeile 1 dieser Seite 205 ist „Ladungsgeschwindigkeit“ statt „Ladungszeit“ zu lesen.

Aus 1. und 2. ergibt sich $S_1 | E$, die Ladung des Strahles. Die jedesmalige Wiederholung der Messung 1. war häufig infolge einer Veränderung der e. K. Hg | E nothwendig. Zur Messung 3. diente ein mit Ocularmikrometer versehenes Mikroskop. Ein Scalenintervall erschien ungefähr als $\frac{1}{2}$ mm und bedeckte 0,00641 mm. Eine geeignete Beleuchtung machte die scharfe Einstellung der Ränder des Strahles möglich. Die meisten Strahlen erwiesen sich als Cylinder mit kreisförmigem Querschnitte. Bisweilen zeigte sich der Rand des Strahles etwas gewellt. Bei geringen Abweichungen von der Cylindricität wurden Mittelwerthe des Durchmessers zugelassen, z. B. betrug derselbe ($2r$) bei einem 8 mm langen Strahl nahe der Ausflussöffnung 9,4 Ocularscalentheile, an drei mittleren Stellen 9,2, nahe dem Zerreisspunkte 9,5. Zur Berechnung diente die Zahl 9,3. Der aus derselben Oeffnung fließende Strahl hatte ferner bei verschiedenen Druckhöhen und verschiedener Länge fast immer den gleichen Durchmesser. Der obige 8 mm lange Strahl floss unter dem Drucke $h = 110$ cm Quecksilber. Bei $h = 55$ cm entstand ein 3,5 mm langer Strahl mit $2r = 9,3$. Unter $h = 30$ cm ein 1 mm langer Strahl mit demselben Durchmesser $2r = 9,3$.

Nur sehr ruhige Strahlen wurden benutzt, d. h. solche, deren Zerreisspunkt nicht zuckte, bei denen die Einstellung im Capillarelectrometer sich während der Messung nicht veränderte, und welche im Mikroskope in völliger Ruhe erschienen. Trotzdem veränderten diese Strahlen ihre geometrische Gestalt im Laufe der vier- bis fünfstündigen Versuchsreihen. Aus diesem Grunde und, da der Strahl aus anderen Gründen überhaupt nur 4 bis 16 Ocularstriche dick genommen wurde, ist die Genauigkeit beschränkt, obwohl die electromotorischen Messungen die Genauigkeit derjenigen constanter Ketten besaßen.

Zur Messung 4. wurde ein Auffangelöffel L aus einem gebogenen Stück Glasrohr (Fig. 4) benutzt. Das Auffangen geschah nach einer Uhr, welche $\frac{5}{10}$ tel Secunden abzulesen gestattete, 2 oder 3 Minuten (t) lang.¹⁾ Der Fehler im An-

1) Das Auffangen besorgte häufig Hr. cand. math. H. Speitkamp. Ich spreche demselben hierfür meinen Dank aus.

mit verschiedenen Ausflussöffnungen der Electrode S_1 beobachtete, ergab sich das Resultat:

Die Ladung des richtig justirten Strahles hängt in einem bestimmten Electrolyten von der Strahlgeschwindigkeit ab. Hat der Quotient $\nu = (m \cdot 1000)/(s \cdot r^2 \cdot \pi \cdot t)$ bei verschiedener Dicke (und Länge) der Strahle dieselbe Grösse, so erhalten die Strahle die gleiche Ladung. Mit wachsendem ν nimmt die Ladung ab; von einem bestimmten Werthe ν an ist die letztere Null.

Zur besseren Uebersicht habe ich die gewonnenen Reihen graphisch dargestellt und in jeder Reihe die Ladungen $E|S_1$ für die gleichen Flussgeschwindigkeiten interpolirt. Die so für vier Reihen in Salzsäurelösungen erhaltenen Zahlen in Daniell finden sich in folgender Zusammenstellung:

Mittel: 1 Dan. = 1,070 Volt. Temp. = 20,8.

Nr.	Spec. Gew. Hg E (Mi)	r in mm	$\nu = 1250$	1500	1750	2000 mm/sec.
1	1,040 0,5325	0,0301	0,0315	0,0245	0,0178	0,0114
2	1,028 0,5210	0,0202	—	0,0260	0,0184	0,0115
3	1,095 0,5594	0,0298	0,0303	0,0232	0,0163	0,0113
4	1,094 0,5613	0,0203	—	—	—	0,0132
Mittlere Curve:			0,0309	0,0246	0,0175	0,0119

Nr.	$\nu = 2250$	2500	2750	3000	3500	4000 mm/sec.
1	0,0067	0,0049	0,0049	0,0055	0,0043	—
2	0,0078	0,0059	0,0025	0,0008	0,0002	0
3	0,0084	0,0065	0,0051	0,0041	0,0017	0
4	0,0097	0,0062	0,0021	0,0012	0	0
Mittl. } Curve }	0,0082	0,0059	0,0037	0,0029	0,0015	0

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten diejenigen Flussgeschwindigkeiten ν der Electrode S_1 , bei welcher ihre Ladungslosigkeit zuerst beobachtet ist. Von dieser Geschwindigkeit an hörte der Unterschied zwischen den Electroden S_1 und

S₂ auf. Ein Einfluss der geringen Concentrationsverschiedenheit ist auf die (absoluten) Ladungen des Strahles hier nicht bemerkbar. Es ergibt sich eine mittlere Curve.

In der angegebenen Weise sind analoge mittlere Reihen für andere Lösungen gewonnen, welche sich in folgender Tabelle finden. Die eingeklammerten Ziffern der ersten Verticalspalte geben die Anzahl Beobachtungsreihen, aus denen das Mittel genommen ist. Für die Grössen: Spec. Gew., Hg|E, r finden sich die Grenzwerte, innerhalb deren sie bei den Messungsreihen variirten. Die Temperatur schwankte zwischen 20 und 22° C.

Die Ladung des richtig justirten Strahles in Daniell bei verschiedener Flussgeschwindigkeit.

(Anz. Reihen) Nr.	Electrolyt Spec. Gew.	Hg E Dan. 1 Dan. = n Volt	r in mm	$r=1250$	1500	1750 mm sec.
(7) 1	H ₂ SO ₄ 1,007 bis 1,121	0,735 bis 0,818 $n = 1,072$	0,0228 bis 0,0385	0,0248	0,0145	0,0087
(7) 2	H ₂ SO ₄ 1,156 bis 1,315	0,827 bis 0,968 $n = 1,073$	0,0199 bis 0,0385	0,0161	0,0097	0,0052
(4) 3	HCl 1,028 bis 1,095	0,521 bis 0,561 $n = 1,070$	0,0202 bis 0,0301	0,0309	0,0246	0,0175
(3) 4	CuSO ₄ 1,180 bis 1,207	0,260 bis 0,243 $n = 1,069$	0,0192 bis 0,0362	0,0432	0,0381	0,0320
(2) 5	ZnSO ₄ 1,450	0,6406 $n = 1,068$	0,0192 bis 0,0263	—	—	—

(Anz. Reihen) Nr.	$r=2000$	2250	2500	2750	3000	3500	4000	4500 mm/sec.
(7) 1	0,0052	0,0019	0,0009	0,0009	0,0004	0	—	—
(7) 2	0,0031	0,0015	0,0010	0,0009	0,0006	0	—	—
(4) 3	0,0119	0,0082	0,0059	0,0037	0,0029	0,0015	0	—
(3) 4	0,0268	0,0200	0,0179	0,0159	0,0147	0,0123	0,0101	0,0061
(2) 5	0,0049	0,0033	0,0018	0,0013	0,0008	0	—	—

Die entsprechenden Curven finden sich auf Fig. 5.

Aus diesen Messungen können wir nicht viel über den Beginn der Ladungsfunktion schliessen, weil die geometrischen Verhältnisse der die Leitung vermittelnden Theile des Strahles unbekannt sind. Mit dem Mikroskope erhielt ich immer das Bild (Fig. 6) des Zerreisspunktes, wenn der Strahl mit Hülfe des Electrometers justirt war. Die Grenze zwischen dem dunkleren zusammenhängenden Theile S_1 des Strahles und dem helleren, im Electrolyten E befindlichen Theile S_2 wird durch einen halbkugelförmigen dunkleren Theil a gebildet; dieser scheint nur mit einer kleinen unteren Fläche s den Electrolyten zu berühren, welcher unter ihm eine Vertiefung bildet. Justirte man umgekehrt den Strahl mit Hülfe des Mikroskopes zu der beschriebenen Einstellung, so war an derselben nach den Angaben des Capillarelectrometers nichts mehr zu corrigiren.

Nehmen wir zu einer Schätzung an, dass der Strahl sich in Kugeln von seinem Durchmesser auflöst, so ergibt sich die Anzahl der pro Secunde durch die Oberfläche tretenden Kugeln bei einem Radius gleich 0,025 mm und einer Geschwindigkeit von 2700 mm/sec. zu 81000. Tauchte dann jede Kugel bei ihrem Abfalle gerade ganz ein, so wäre sie 0,0,123 Secunden mit dem Electrolyten in Berührung und zugleich mit der Electrode in Verbindung. Ist die Electrode aber so justirt, dass jede Kugel bei ihrem Abfall nur eben die Leitung herstellt, so ist diese Zeit eine weit kleinere; eine untere Grenze entzieht sich der Schätzung. Gerade diese letztere Art des Eintauchens ist die wahrscheinliche, 1) aus den Bildern im Mikroskope, 2) wegen des grossen Leitungswiderstandes im Zerreisspunkte, der sich mit dem Galvanometer nachweisen lässt, und auch aus dem Verhalten des zur Messung dienenden Capillarelectrometers zu schliessen ist.

Nur die Verschiedenheit der Ladungen für die verschiedenen Electrolyte im Beginne der Ladungscurve tritt hervor. Diejenigen Strahlgeschwindigkeiten, bei welchen der Strahl aufhört, eine Ladung zu zeigen, sind wegen des asymptotischen Baues der Curve schwer zu ermitteln. Nehmen wir 0,0020 Dan. als möglichen Fehler an, so sind diese Geschwindigkeiten:

für	H ₂ SO ₄		ZnSO ₄	HCl	CuSO ₄
	conc.	verd.			
in m/sec.	2,16	2,24	2,45	3,45	>4,5

Bei gleicher Geschwindigkeit unterhalb der bezeichneten erhalten die Strahlen Ladungen, welche für die verschiedenen Electrolyte verschieden sind und zwar in der angegebenen Reihenfolge von links nach rechts grösser werden. Drückt man die Ladung der Strahlen in Bruchtheilen der Endladung, also durch $S_1 | E / Hg | E$ aus, so tritt die angegebene Verschiedenheit noch deutlicher hervor, und würde sogar bei verschieden concentrirten Lösungen desselben Electrolyten die gesonderte Anführung jeder einzelnen Messungsreihe verlangen. Der Kürze wegen seien einige Werthe aus den oben angegebenen mittleren Reihen angeführt und dabei für Hg E der Mittelwerth gewählt; dieser ist besonders aufgeführt (in Volt).

Die Ladungen des richtig justirten Strahles in Bruchtheilen der Gesamtladung.

	H ₂ SO ₄		ZnSO ₄	HCl	CuSO ₄
	conc.	verd.			
Hg, E Volt	0,977	0,835	0,685	0,582	0,269
$\nu = 2000$	0,0034	0,0067	0,0076	0,0219	0,1065
$\nu = 1250$	0,0176	0,0318	—	0,0569	0,1718

Das mittlere Gebiet der Ladungscurve.

Sei $f(t)$ die Form der Ladungscurve, d. h. derjenigen Function, welche die Grösse des Potentialsprunges angibt, welcher zur Zeit t nach der Bildung der Grenzfläche Metall Electrolyt (M E) dort existirt. Das Metall soll dabei von $t = 0$ an stets die gleichen und keine neuen Theile dem Electrolyten exponiren. Man denke sich etwa einen Condensator bestehend aus einer unteren horizontalen Flüssigkeitsoberfläche und einer darüber hängenden parallelen Metallfläche. Letztere wird so auf die untere Flüssigkeitsfläche gesenkt, dass alle Metallflächentheile zu gleicher Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Im Beginne dieser Berührung höre die Senkung auf, sodass keine neuen Theile

mehr mit dem Electrolyten in Berührung gelangen. Wird das Metall und der Electrolyt beide ohne neue Potential-sprünge zu einem jeder Ladung sofort folgenden Electrometer geleitet, so würde letzteres die Ladung $f_{(t)}$ von $t = 0$ an anzeigen. Eine derartige Anordnung ist bis jetzt noch als unausführbar anzusehen, da wir kein Electrometer haben, welches sofort jeder Ladung folgt. Selbst das hier allein in Betracht kommende Lippmann'sche Capillarelectrometer lässt sich höchstens so einrichten, dass es etwa 10^{-3} Secunden zur Einstellung braucht. Das genügt indessen nicht für den vorliegenden Versuch.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf einige Fälle, welche es ermöglichen, unter gewissen nach unseren Auseinandersetzungen an und für sich plausibelen, übrigens auch experimentell zu prüfenden Voraussetzungen Werthe der Function $f_{(t)}$ selber zu bestimmen.

Wir behandeln zunächst den Fall, dass die Electrode dem Electrolyten eine Metalloberfläche exponirt, welche sich nach bestimmten Gesetzen eine gewisse Zeit T lang vergrößert und dann von der Electrode getrennt wird, um einer neuen sich ebenso ausbildenden Fläche Platz zu machen. Es kann die Potentialdifferenz der Grenzfläche in dem Momente gemessen werden, wenn die Oberfläche von der Electrode getrennt wird.

Sei $S_{(t)}$ die Grösse der Berührungsfläche zur Zeit t ; $t = 0$ entspreche $S_{(0)} = 0$, also dem Zeitpunkte, in welchem die vorher bestehende Fläche von der Electrode gerade getrennt ist. Zur Zeit $t = T$ werde ferner die zu betrachtende Fläche $S_{(T)}$ fortgenommen. In einer mittleren Zeit t kommt das neu entstehende Flächenelement $dS = S'_{(t)} dt$ mit dem Electrolyten in Berührung und bleibt in dieser Berührung und zugleich mit der Electrode in Verbindung während der Zeit $T - t$. Es trägt zur Ladung bei die Grösse $f_{(T-t)}$. Die mittlere Potentialdifferenz an der Fläche sei¹⁾ immer das arithmetische Mittel aus den von jedem Flächenelement gelieferten Ladungsbeiträgen. Die mittlere Ladung e zur Zeit T wird mit dem Electrometer gemessen. Sie berechnet sich als:

1) Vgl. den Nachtrag p. 899.

$$(1) \quad e = \frac{1}{S(T)} \int_0^T f_{(T-t)} S'_{(t)} dt.$$

Wir wenden diesen Ausdruck später auf eine Kugel-
fläche an.

Den Zustand der Fläche S , welcher zur Zeit T besteht und auf den sich Fl. (1) bezieht, denken wir uns dadurch fixirt, dass bei geeignetem Nachwuchs an frischen Flächen-
theilen nur diejenigen Theile von der Fläche genommen werden, welche während der Zeit T bestanden und also den grössten Ladungsbeitrag geliefert haben. Die Grösse der Fläche bleibt dann constant, nur ihre Theile wechseln. Die mittlere Potentialdifferenz an ihr behält stets die durch Fl. (1) gegebene Grösse. Die electriche Differenz, welche an den sich ablösenden Theilen bei ihrem Abfall besteht, sowie die Vergrösserung, welche dieselbe nachher etwa noch erfährt, wird an der Electrode nicht mehr wahrgenommen. Wir denken die electriche Differenz so fest an den Flächen haftend, dass sie vollständig mit entfernt wird. (S. p. 817 Anm.)

Dieser Fall hat vor dem oben behandelten den Vorzug, dass zu seiner Untersuchung ein jedes Electrometer brauchbar ist, wie klein auch T gewählt wird. Ihm entspricht der Quecksilberstrahl. Er sei cylindrisch und fiesse mit der Geschwindigkeit v . Die Länge l tauche in den Electrolyten. Jedes Flächentheilchen ist während der Zeit $\tau = l/v$ mit dem Electrolyten in Berührung und zugleich mit der Electrode in Verbindung. Dann fällt es ab. Lassen wir den Quecksilberstrahl erst entstehen, d. h. bei gleicher Geschwindigkeit v aller Randtheilchen von der Länge 0 bis l wachsen, so ergibt Fl. (1) die Ladung des ausgebildeten Strahles.

Wir setzen $S_{(t)} = v \cdot q \cdot t$.

$S'_{(t)} = v \cdot q$. q bedeutet die Begrenzungslinie eines senkrecht zur Flussrichtung geschnittenen Querschnitts. Die am Electrometer gemessene Ladung des Strahles ist:

$$(2) \quad e = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f_{(\tau-t)} dt = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} f_{(t)} dt.$$

$$(3) \quad \text{Es folgt:} \quad f_{(\tau)} = \frac{d(e \cdot \tau)}{d\tau}.$$

Wir tauchen den Strahl der Electrode S_1 (Figur 3) nach und nach tiefer und schliesslich ganz ein. Der benutzte Strahl war gut cylindrisch mit kreisförmigem Querschnitt und hatte während der Messung folgende Dimensionen: $r = 0,0192$ mm, $l = 1,62$ mm (von der Electrodenöffnung bis zum Zerreisppunkt, mikroskopisch gemessen); $v = 3013$ mm/sec. Es ergaben sich die Ladungen in Dan.

1 Dan. = 1,0762 Volt. Temp. = 20,6° C.

Der Strahl taucht ein mit	HCl spec. Gew. 1,046 Hg E = 0,5337		H ₂ SO ₄ spec. Gew. 1,229 Hg E = 0,9102		r
	Hg E S ₁	E S ₁	Hg E S ₁	E S ₁	
Zerreisspunkt	0,5302	0,0035	0,9102	0	
$\frac{1}{4}$ l	0,4145	0,1192	0,8490	0,0612	0,0,134
$\frac{1}{2}$ l	0,3568	0,1769	0,8189	0,0913	0,0,268
ganz	0,3310	0,2027	0,8071	0,1031	0,0,536

Zur Erläuterung unseres Gedankenganges an diesem Beobachtungssatze betrachten wir die Figur 7, welche den in vier gleich lange Theile 1, 2, 3, 4 getheilten Strahl darstellt. Sei ϵ die Ladung der Electrode, wenn 1 eintaucht ($\frac{1}{4}$ l, also bis a). Für den Fall, dass $\frac{1}{2}$ l eintaucht, also 1 + 2, bis b, ergeben sich die Ladungen: $\frac{\text{von 2} \dots \epsilon}{\text{von 1} \dots 2\epsilon}$, vorausgesetzt, dass sich Theil 1 in der doppelt so grossen Zeit seiner Berührung mit dem Electrolyten mit der doppelten Ladung versieht¹⁾; dies wird lediglich von der Form der Ladungscurve für das in Betracht gezogene Zeitintervall abhängen. Die am Electrometer gemessene Ladung e des Strahles $\frac{1}{2}$ l ist das arithmetische Mittel, also $\frac{3}{2} \epsilon$.

Ladung von	$\frac{1}{2}$ l		l	
	ber. $\frac{3}{2} \epsilon$	beob.	ber. $\frac{10}{4} \epsilon$	beob.
HCl	0,1788	0,1769	0,2980	0,2027
H ₂ SO ₄	0,0918	0,0913	0,1530	0,1031

Taucht der Strahl ganz (l, bis c) ein, so erhält:

Theil 1 die Ladung	4 ϵ	Die am Electrometer abzulesende mittlere Ladung wäre $\frac{10}{4} \epsilon$.
" 2 "	3 ϵ	
" 3 "	2 ϵ	
" 4 "	ϵ	

Wie man sieht, ergibt die Beobachtung hier bereits einen weit kleineren Werth, und wir schliessen, dass der

1) In Wirklichkeit ladet sich bei dieser Annahme jedes Flächenelement durchschnittlich in der ersten Hälfte seiner Berührungszeit doppelt so stark, als in der zweiten Hälfte.

Theil 1 in diesem Falle jedenfalls in der letzten Hälfte der Zeit seiner Berührung mit dem Electrolyten eine geringere Ladung erhalten hat, als in der ersten Hälfte.

Das im Vorhergehenden behandelte Beispiel bildet den Uebergang zu den folgenden Versuchen. Beim theilweisen Eintauchen der Strahlen entstehen dadurch Schwierigkeiten, dass der Strahl sich beim Eintauchen verlängert (infolge kleinerer Oberflächenspannung).¹⁾ Auch schien es schwieriger, diese Justirung des Strahles während einer Messung constant zu halten. Feine und kurze Strahlen erwiesen sich hierbei weniger empfindlich, als dickere und längere. Dagegen bleiben die ganz eingetauchten Strahlen besonders in Säurelösungen lange constant.²⁾ Im Folgenden werden nur solche Strahlen benutzt.

Die Anordnung ist genau diejenige der Figur 3, nur dass S_1 jetzt immer ganz eintaucht. Zur Messung der Strahlänge l erwies sich die folgende Methode als die sicherste: Man hebt den Napf N_2 ohne Erschütterung langsam (mit den Schrauben des Horizontes), bis der Zerreisepunkt des Strahles eben in die Oberfläche des unteren Quecksilbers Hg_2 fällt, und misst die Niveaudifferenz zwischen der Electrodenöffnung und der Oberfläche des unteren Quecksilbers mit dem Kathetometer (die benutzten Strahle flossen alle vertical). Die richtige Justirung des Zerreisepunktes markirt sich scharf dadurch, dass die zahlreichen um den Strahl perlenden Quecksilbertröpfchen aufhören; oder mit Hülfe des Capillarelectrometers in der folgenden Weise: Solange der Zerreisepunkt des ganz eingetauchten Strahles in den Electrolyten fällt, besteht im Capillarelectrometer ein der e. K. $Hg_1 | E | S_1$ einget. entsprechender Ausschlag. Im Momente, wo der Zerreisepunkt die Quecksilberfläche Hg_2 berührt, zuckt der Meniscus des Electrometers in die Nähe des Nullpunktes entsprechend der e. K. $Hg_1 | E | Hg_2$.³⁾

1) Vgl. den Nachtrag p. 899.

2) In den Lösungen von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ verkürzen sie sich schneller; taucht man die Capillare dann in irgend eine verdünnte Säurelösung, so nimmt der Strahl augenblicklich seine ursprüngliche Länge wieder an und behält dieselbe zunächst in den Salzlösungen. Man kann dies beliebig oft wiederholen.

3) $E | Hg_2$ ist dabei modificirt durch die Ladung von S_1 : s. Nachtrag p. 899.

Ist die Vereinigung von S_1 mit Hg_2 so einmal hergestellt, so kann man N_2 jetzt beträchtlich senken, ohne dass S_1 dabei von Hg_2 abreißt (der grösseren Kraft $Hg_2 | E$ entspricht eine kleinere Oberflächenspannung der Fläche, als der Kraft $S_1 | E$ vgl. Nachtrag p. 899). Die gesuchte Länge des Strahles erhält man daher nur, wenn man Hg_2 bis zur Vereinigung mit S_1 hebt.

In den folgenden Tabellen sind die Bezeichnungen wie bisher zu verstehen. S_1 bedeutet hier den ganz eingetauchten Strahl.¹⁾ $\tau = l/v$ ist die Zeit, welche jedes Theilchen gleichzeitig mit dem Electrolyten in Berührung und mit der Electrode in Verbindung ist. In derselben Zeit gelangt es von der Electrodenöffnung bis zum Zerreisspunkt. Die e. K. sind in Dan. angegeben.

Zunächst eine Messungsreihe als Beispiel:

H_2SO_4 , spec. Gew. 1,315, Temp. = 21,6° C., 1 Dan. = 1,0708 Volt. Der Radius des Strahles vor und nach der Messung bei jeder Höhe = 0,0337 mm.

h cm	$m_{60''}$ g	Hg E S_2	Hg E S_1	E S_1	l mm	τ''
24,1	3,526	0,9645	0,8330	0,1315	0,84	0,0,689
29,3	4,121	0,9644	0,8076	0,1568	1,55	0,00109
36,9	4,835	0,9651	0,7692	0,1959	3,42	0,00205
40,0	5,308	0,9665	0,7631	0,2034	4,18	0,00228
44,4	5,712	0,9657	0,7581	0,2076	4,48	0,00227
46,2	5,864	0,9694	0,7544	0,2150	4,89	0,00241
50,3	6,191	0,9721	0,7442	0,2279	5,46	0,00255
56,6	6,752	0,9712	0,7369	0,2343	6,37	0,00273
88,3	8,938	0,9696	0,6921	0,2775	11,48	0,00371

Indem analoge Messungsreihen mit Strahlen S_1 von verschiedenem Radius beobachtet wurden, ergab sich das Resultat, dass bei verschieden langen und dicken Strahlen und bei verschiedenen Geschwindigkeiten des Fliessens die Werthe von $E | S_1$ dann übereinstimmten, wenn τ den gleichen Werth hatte.

Alle Messungsreihen wurden graphisch aufgetragen: τ als Abscissen, $E | S_1$ als Ordinaten. In jeder Reihe wurden dann für gleiche Werthe von τ die Werthe von $E | S_1$ graphisch

1) S_2 dagegen wie früher den richtig justirten Strahl der Electrode S_2 .

interpolirt. Ihre Uebereinstimmung ist aus den folgenden eingehenden Daten zu ersehen. Es sind auch die zu den betreffenden τ gehörigen Werthe von l angegeben (durch analoge graphische Interpolation angenommen). Die Strahlgeschwindigkeit berechnet sich dann als l/τ . Man kann leicht überschlagen, dass diese Geschwindigkeiten bei gleichen Ladungen $E \cdot S_1$ in weiten Grenzen variiren.

Ganz eintauchende Strahle. Lösungen von H_2SO_4 .
Temp. = 21° C.

Spec. Gew. Hg E	Voltw. d. Dan.	r	$\tau = 0,0,25$	$0,0,50$	$0,0,75$	$0,0010$	$0,00125$	$0,00150$
1,315 0,9657 bis 0,9721	1,071	0,0337	— $l =$	0,1223 0,45	0,1352 0,94	0,1511 1,35	0,1632 1,88	0,1735 2,40
1,186 0,8774	1,068	0,0234	0,0890 $l = 0,25$	0,1014 0,80	0,1214 1,48	0,1530 2,44	0,1651 3,75	0,1798 5,30
Concentrirte Lösungen } Mittlere Curve			0,0890	0,1119	0,1283	0,1521	0,1642	0,1767
1,032 0,7466 bis 0,7606	1,070	0,0228	0,1140 $l = 0,30$	0,1325 0,78	0,1558 1,72	0,1695 3,02	0,1880 4,30	— —
1,027 0,7342 bis 0,7568	1,071	0,0295	0,1150 $l = 0,25$	0,1364 0,80	0,1610 1,51	0,1743 2,20	0,1872 3,45	0,1984 5,50
1,007 0,7167 bis 0,7486	1,069	0,0231	0,1120 $l = 0,33$	0,1300 1,00	0,1677 1,82	0,1774 2,62	— —	— —
Verdünnte Lösungen } Mittlere Curve			0,1137	0,1330	0,1615	0,1737	0,1876	0,1984

In $CuSO_4$ wurden sehr verschiedene Strahlen benutzt. Ich interpolire für zwei Werthe von τ alle Daten: 1 Dan. = 1,069 Volt. Temp. = 21° C.

1) $\tau = 0,0,573$.

Spec. Gew.	r mm	l mm	v mm/sec.	$E \cdot S_1$	Hg E
1,180	0,0160	2,02	3524	0,0537	0,2631
1,180	0,0362	0,72	1256	0,0542	0,2600
1,207	0,0192	1,69	2950	0,0493	0,2446

2) $\tau = 0,001735$.

1,180	0,0237	6,92	3989	0,0601	0,2634
1,180	0,0362	3,58	2063	0,0589	0,2606

Die gefundene Beziehung steht im Einklang mit der Formel (2), in welcher e und τ als einzige Variablen auftreten.

Wir vereinigen die vergleichbaren Beobachtungsreihen zu mittleren und führen diese an. Die Schwefelsäurelösungen sind die oben angegebenen. Bezüglich der anderen Lösungen verweise ich auf die Tabelle p. 806. Jene Messungen sind zugleich mit diesen gemacht, sodass sich dort in den drei ersten Verticalspalten alles Wissenswerthe findet. Die eingeklammerten Ziffern der ersten Spalte bedeuten in der folgenden Tabelle die Anzahl Messungsreihen, deren Mittel angegeben ist.

Die Ladung ganz eintauchender Strahle abhängig von τ .

(Anz. Reihen) Nr.	Electrolyt	$\tau = 0,0,25$	0,0,50	0,0,75	0,00100	0,00125	0,00150
(3) 1	H ₂ SO ₄ verd.	0,1137	0,1330	0,1615	0,1737	0,1876	0,1984
(2) 2	H ₂ SO ₄ conc.	0,0890	0,1119	0,1283	0,1521	0,1642	0,1767
(4) 3	HCl	0,1361	0,1755	0,2076	0,2361	0,2559	0,2750
(3) 4	CuSO ₄	0,0493	0,0507	0,0526	0,0542	0,0572	0,0584
(2) 5	ZnSO ₄	—	0,0300	0,0382	0,0429	0,0508	0,0523

(Anz. Reihen) Nr.	Electrolyt	$\tau = 0,00175$	0,00200	0,00225	0,00250	0,003	0,004	0,005
(3) 1	H ₂ SO ₄ verd.	—	—	—	—	—	—	—
(2) 2	H ₂ SO ₄ conc.	0,1838	0,1939	0,2062	0,2230	0,2463	0,2900	—
(4) 3	HCl	0,3048	0,3455	—	—	—	—	—
(3) 4	CuSO ₄	0,0585	0,0588	0,0592	0,0596	0,0608	0,0625	0,0645
(2) 5	ZnSO ₄	0,0523	0,0523	0,0528	—	0,0606	—	—

Die entsprechenden Curven finden sich auf Fig. 8. Dieselben steigen bis etwa $\tau = 0,001$ etwas schneller an. Von diesem Werthe an sind sie gerade Linien, deren Ausdruck

ist: $e = a + b\tau$. Nach Formel (3) berechnet sich dann $f(\tau) = a + 2b\tau$. Es finden sich in der folgenden Zusammenstellung die Constanten a und b dieser Formeln entsprechend den absoluten Ladungen in Volt. Setzt man statt a und b diejenigen α und β in die Formeln ein, so erhält man die Ladungen als Bruchtheile der Endladung $\text{Hg}|\text{E}$. Die letztere ist ebenfalls in Volt angegeben (als Mittelwerth vgl. Tab. p. 808).

Electrolyt	Hg E ← Volt	Ladung in Volt		Lad. in Bruchth. von Hg E ←		Gültig von	
		a	b	α	β	$\tau =$	bis $\tau =$
H_2SO_4 verd. .	0,796	0,134	52,8	0,168	66,3	0,0,75	0,0015
H_2SO_4 conc. .	0,988	0,115	48,8	0,116	49,4	0,001	0,004
HCl	0,582	0,1373	106,3	0,2358	182,7	0,0,25	0,002
CuSO_4	0,269	0,0576	2,3	0,2143	8,4	0,001	0,005
ZnSO_4	0,685	0,0442	6,3	0,0646	9,2	0,0011	0,0030

Die Reihenfolge der Electrolyte hat sich insofern etwas geändert, als CuSO_4 , welches im Anfange der Ladungscurve die bei weitem grössten Ladungen aufwies, zurückgeblieben ist. Auch die Werthe in ZnSO_4 stehen jetzt bedeutend hinter denjenigen in H_2SO_4 zurück.

Die Erreichung des Endwerthes der Ladung.

Zieht man die für die Strahlelectrode verwendete Röhre S_1 in eine lange Capillare a aus Fig. 9, deren Ende in den Electrolyten taucht, so kann man erreichen, dass das Quecksilber in einzelnen Tropfen b heraustritt. Durch Variiren der inneren Capillarenweite lässt sich die Grösse der Tropfen variiren, Durch Variiren der Druckhöhe h die Schnelligkeit des Tropfenfalles. Die Gestalt der einzeln hervorquellenden Tropfen kommt der Kugel um so näher, je kleiner sie sind. Nur mit solchen beschäftigen sich die folgenden Versuche. Die beschriebene Electrode sei jetzt als S_1 in der Anordnung Fig. 3 verwendet und heisse hier T_1 . Bei geeignet langsamem Tropfenfall zuckt der Meniscus des Capillarelektrometers im Tempo mit den fallenden Tropfen auf und ab. Seine Stellung entspricht in jedem Augenblicke der Differenz $\text{Hg}_1|\text{E}|T_1$. Ist ein Tropfen abgefallen, so befindet sich der Meniscus (mit T_1 verbunden) am weitesten zurück. Er

bewegt sich beim Wachsen des Tropfens erst schnell, dann langsamer vorwärts, um plötzlich wieder zum weitesten Ausschlag zurückzuzucken. In diesem Augenblicke ist der betrachtete Tropfen abgefallen. Man erhält leicht Capillaren, aus welchen der Tropfenfall so regelmässig ist, dass die beiden Endstellungen des Meniscus, nämlich 1) diejenige, von welcher an er zurückzuckt, 2) diejenige, bis zu welcher er zurückzuckt, wohl $\frac{1}{2}$ Stunde lang¹⁾ dieselben bleiben, vorausgesetzt, dass die Weite der oberen Röhre zum Constanthalten der Quecksilberhöhe h genügt. Die erste Einstellung des Meniscus entspricht der Ladung des Tropfens bei seinem Abfalle, die zweite Einstellung der Ladung des neu entstehenden Tropfens nach einer gewissen Zeit, nämlich nach derjenigen, welche das benutzte Electrometer zur Einstellung des Meniscus braucht. Diese Zeit bleibt also für ein und dasselbe Electrometer dieselbe, wenn dafür gesorgt wird, dass der Einstellungsplatz des Meniscus in der Capillaren der gleiche bleibt; sie wird natürlich von dem Widerstande der Flüssigkeit in der Capillaren bis zu diesem Einstellungsplatze abhängen.

Zählen und wägen wir die in einer bestimmten Zeit abfallenden Tropfen, so erhalten wir alle zur Untersuchung des betrachteten Falles nöthigen Daten.

Der Fall ist genau der oben p. 810 behandelte. Die Fl. (1) ist anwendbar. Wir setzen die ausfliessende Quecksilbermasse proportional der Zeit und vernachlässigen die Aenderungen des auf die Tropfenoberfläche wirkenden Druckes, welche der Aenderung der Oberflächenspannung entsprechen (infolge der Aenderung der Potentialdifferenz an der Tropfenoberfläche nach Lippmann). Diese Aenderungen kommen bei geeigneter Druckhöhe h nicht in Betracht.

Seien V , S , r Volumen, Oberfläche und Radius des Kugeltropfens zur Zeit t und bestehe jeder Tropfen die Zeit τ (Tropfendauer), so setzen wir:

$$V_{(t)} = at = \frac{4}{3} r^3 \pi, \text{ also } S_{(t)} = \gamma t^{\frac{2}{3}} / \gamma = \sqrt[3]{36 \pi a^2}$$

1) Hieraus folgt z. B. die von uns gemachte Annahme, dass von den abfallenden Theilen keine Ladung an der Electrode zurückbleibt.

und $S(t) = \frac{2}{3} \gamma t^{-1/2}$. Aus Fl. (1) ergibt sich als Ladung e des abfallenden Tropfens:

$$(4) \quad e^{(1)} = \frac{2}{3} \tau^{-1/2} \int_0^{\tau} f(\tau - t) t^{-1/2} dt.$$

Denken wir beispielsweise $f(\tau - t)$ in einen Ausdruck entwickelt, welcher nach ganzen bis zur n ten Ordnung steigenden Potenzen von $(\tau - t)$ geordnet ist:

$$(5) \quad f(\tau - t) = \sum_{V=0}^{V=n} A_V (\tau - t)^V,$$

so ergibt sich für e ein analog gebauter Ausdruck in Potenzen von τ von der gleichen Ordnung:

$$(6) \quad e = \sum_{V=0}^{V=n} B_V \tau^V.$$

Die Beziehung zwischen den Coëfficienten beider Ausdrücke ist:

$$(7) \quad B_V = A_V \sum_{\mu=0}^{\mu=V} \frac{2}{3\mu+2} (-1)^\mu \frac{\pi(V)}{\pi(\mu) \cdot \pi(V-\mu)}.$$

Die Function e ergibt der Versuch; wir können also rückwärts f berechnen.

Es möge zunächst als Beispiel eine Messung folgen, welche bei so schnellem Tropfenfall vorgenommen wurde, dass man noch gut den Bewegungen des Electrometermeniskus folgen und die Tropfen zählen konnte. Dieser Versuch bildet den Uebergang von den zuletzt behandelten. Die Tropfen fielen aus derselben Capillaren erst bei einem und demselben niederen (a in der folgenden Tabelle) und dann bei demselben höheren Drucke (b) in den vier Electrolyten.³⁾ Die Bestimmung der e. K. $\text{Hg}_1 | \text{E} | \text{T}$, (T, ist der mit seiner Endladung e , abfallende Tropfen) geschah durch geeignete Druckzugabe, bis der Electrometermeniskus vom Nullpunkte der

1) Die kleine Fläche, durch welche der Tropfen mit der Electrode in Verbindung steht, ist vernachlässigt.

2) Durch Entwicklung von $(\tau - t)^V$ in die Binomialreihe gefunden.

3) Der Druck c in ZnSO_4 kommt in den übrigen Electrolyten nicht vor.

Scala aus zurückzuckte; diejenige $\text{Hg}_1 | \text{E} | \text{T}_A$ (T_A ist der neu hervorquellende Tropfen; $e_A = \text{E} | \text{T}_A$ ist seine Anfangsladung) wurde theilweise durch entgegengerichtete äussere Kräfte compensirt, den Restbetrag las man an der Mikrometerscale des Mikrosopes ab. Die Messung durch Druckzugabe war hier misslich, da dann das Quecksilber des Electrometers während der Ausbildung des Tropfens zum Ausfliessen gelangte (der Meniskus befand sich zwecks schnellerer Einstellung kurz am Ende der sehr kurzen (1 mm) Capillaren). Bei den mit * bezeichneten Messungen in ZnSO_4 war die Compensation nicht so getroffen, dass der Meniskus genau auf den gleichen Platz in der Capillaren zurückzuckte (vgl. p. 817). Für die zwei Messungen in jedem der übrigen Electrolyte war der Einstellungspunkt der gleiche, in den verschiedenen Electrolyten war er dagegen ein verschiedener. Bei der Geschwindigkeit, mit welcher der Meniskus sich an dieser Stelle der Capillaren bewegt, sind die Ablesungen überhaupt unsicher und werden deshalb später unterbleiben. Noch nicht erwähnte Bezeichnungen sind: n Tropfen fallen in t'' und wiegen m g. Ein Tropfen besteht τ Secunden und wiegt P g. Alle e. K. sind in Volt angegeben. Die Temp. = $17,7^\circ \text{C}$.

Schnellerer Tropfenfall. Anfangs- und Endladung des Tropfens.

Beobachtungen.

Nr.	Electrolyt Spec. Gew.	Hg E ←	n	t	m	Hg ₁ E T, ←	Hg ₁ E T _A ←
1	a HCl	0,5668	100	81,7	0,0861	0,0268	0,108
	b 1,039		200	81,1	0,1325	0,0363	0,123
2	a CuSO_4	0,2830	100	63,4	0,0663	0,1686	0,202
	b 1,177		200	70,0	0,1151	0,1765	0,200
3	a H_2SO_4	0,8897	100	93,7	0,0994	0,2703	0,416
	b 1,139		200	106,2	0,1736	0,2942	0,421
4	c ZnSO_4	0,6885	200	254,1	0,1277	0,3414	0,503*
	a 1,435		100	59,0	0,0609	0,4570	0,549*
	b		200	67,3	0,1079	0,5323	0,583*

Berechnungen.

Nr.	Electrolyt Spec. Gew.	Hg E ←	$e_1 = E T_1$ →	$e_A = E T_A$	Δe	τ	P
1	a HCl	0,5668	0,5400	0,459	0,081	0,817	0,0,861
	b 1,039		0,5303	0,448	0,087	0,406	0,0,663
2	a CuSO ₄	0,2830	0,1144	0,081	0,033	0,634	0,0,663
	b 1,177		0,1065	0,083	0,023	0,350	0,0,576
3	a H ₂ SO ₄	0,8897	0,6194	0,473	0,146	0,937	0,0,994
	b 1,139		0,5955	0,469	0,127	0,531	0,0,868
4	c ZnSO ₄	0,6885	0,3471	0,186*	0,161	1,271	0,0,639
	a 1,435		0,2315	0,140*	0,092	0,590	0,0,609
	b		0,1562	0,106*	0,050	0,337	0,0,540

Zunächst kann man sehen, dass eine und dieselbe Capillare in den vier Electrolyten in sehr verschiedener Weise tropft. Die Reihen *a* und *b* beziehen sich je auf gleiche Höhen. Die in den vier Electrolyten gefundenen Werthe für τ und P stimmen weder für *a* noch für *b*. Diese Werthe sind (beide) für H₂SO₄ am grössten, und nehmen in der Reihenfolge HCl, CuSO₄, ZnSO₄ ab. In ZnSO₄ fallen also die kleinsten und schnellsten Tropfen.

Die Ladungen e_A sind als diejenigen anzusehen, welche ungefähr eine und dieselbe Zeit nach dem Abfall eines Tropfens an dem Nächstfolgenden bestehen. Sie werden sich demgemäss im gleichen Electrolyten um so weniger von den e_1 unterscheiden (Δe), je schneller die Tropfen fallen; ferner bei gleicher Tropfendauer aber verschiedenen Electrolyten um so weniger, je grössere Ladungen im Beginne der Ladungscurve erfolgen. Die voranstehende Tabelle bestätigt dies. Ist die Ladungscurve, wie bei ZnSO₄, für die betrachteten Zeiten noch weit von ihrem Ende entfernt und in ihrem Anfangsgebiete weniger (vgl. Fig. 8) gegen die Abscissenaxe geneigt, so unterscheiden sich e_1 und e_A aus diesem Grunde weniger voneinander. Es folgt schliesslich aus den Werthen von e_A : Die mittleren Ladungen (e_A), welche in demselben Electrolyten an verschiedenen Tropfen nach einer und derselben Zeit¹⁾ bestehen, sind gleich, wie verschieden auch die Werthe von τ und P für diese Tropfen sind.

1) Von dem Abfalle des vorhergehenden Tropfens an gerechnet.

Diese Beziehung ist gleichbedeutend mit der folgenden, welche sich aus den weiteren Versuchen mit etwas langsamerem Tropfenfall ergab:

Bei verschiedenen Tropfengrößen und Geschwindigkeiten der Flächenausbildung, hängt in demselben Electrolyten die Ladung des abfallenden Tropfens von der Tropfendauer ab. Sie ist bei gleicher Dauer des Tropfens die gleiche und steigt mit wachsender Dauer. Diese Beziehung bestätigt unsere Formel (4), da in letztere die Größenverhältnisse des Kugeltropfens nicht eingehen. τ allein bestimmt die Ladung nach der Formel und nach den Versuchen.

In den meisten der folgenden Messungsreihen variierte die Grösse der Tropfen mit der Druckhöhe h (also auch mit der Tropfendauer). Wir geben die Grenzwerte für das Gewicht P eines Tropfens innerhalb der Reihe an. Meistens nahm P mit h zu. In der folgenden Reihe 1 z. B. entsprach $h = 31$ cm $P = 0,00157$; $h = 110$ cm $P = 0,00204$ cm. In den Reihen 2 und 3 blieb P ziemlich constant, in anderen nahm P auch ab.

Aus drei Messungsreihen in H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,156, Temp. = 18,4° C. und Hg $E = 0,9042$ Volt sind für gleiche Werte von τ folgende von $Hg_1 \cdot E \cdot T$, in Volt interpolirt:

Langsamer Tropfenfall.

Nr.	Pgr.	$\tau = 1,5''$	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0''
1	0,00157 bis 204	0,2011	0,1878	0,1745	0,1637	0,1539	0,1422	0,1333	0,1236
2	0,00336 bis 338	0,1776	0,1686	0,1608	0,1550	0,1496	0,1454	0,1389	0,1339
3	0,00116 bis 120	0,2121	0,1968	0,1821	0,1694	0,1618	0,1544	0,1468	0,1395
Mittl. Curve:		0,1969	0,1844	0,1725	0,1627	0,1551	0,1473	0,1397	0,1340
E T,		0,7073	0,7198	0,7317	0,7415	0,7491	0,7569	0,7645	0,7702

Analog ergaben vier Reihen in $CuSO_4$: Temp. = 17,7.

Nr.	Spec. Gew. Hg E	Pgr.	$r = 0,3''$	0,5	0,75	1,0	1,5
1	1,183 0,2806	0,0017 bis 0,0019	—	—	—	—	0,1381
2	1,168 0,2948	0,00105 bis 0,00112	—	—	—	0,1486	0,1310
3	1,168 0,2948	0,0471 bis 0,0460	0,1627	0,1586	0,1531	0,1478	—
4	1,177 0,2830	0,0,663 bis 0,0,576	0,1780	0,1723	0,1653	0,1581	—
Mittl. Curve		—	0,1704	0,1655	0,1592	0,1515	0,1342
E T ₁		—	0,1157	0,1206	0,1269	0,1346	0,1515

Nr.	$r = 2,0''$	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
1	0,1217	0,1047	0,0882	0,0764	0,0655	0,0546	0,0458	0,0392
2	0,1115	0,0921	0,0840	—	—	—	—	—
Mittl. Curve		0,1166	0,0984	0,0861	0,0764	0,0655	0,0546	0,0458
E T ₁		0,1695	0,1877	0,2000	0,2097	0,2206	0,2315	0,2403

Zur Messungsreihe (3) in CuSO_4 diene die Fig. 10 gezeichnete Versuchsanordnung. Ein fest aufgestellter Glas-trichter T ist durch einen Schlauch S mit dem einen Ende a eines zweimal rechtwinklig gebogenen Capillarrohrs C verbunden. Das andere Ende b von C taucht in den Electrolyten E . C und E sind durch den Horizont H zu heben. Hierdurch ist die Tropfendauer regulirbar. p sind Platin-drähte zwecks Leitung zum Electrometer.

Wir benutzen die gefundene Beziehung zur Aufstellung mittlerer Curven, welche e , als Function von r darstellen. Für H_2SO_4 und CuSO_4 finden sich diese Curven in den letzten Horizontalreihen vorstehender Tabellen. Diejenige für CuSO_4 bezieht sich auf ein mittleres spec. Gew. von 1,176 und eine mittlere e. K. $\text{Hg} | \text{CuSO}_4$ von 0,2861. Die Messungen in H_2SO_4 sind aus dem Grunde schwieriger, weil sich die Kraft $\text{Hg} | E$ hier oft stark ändert. Es ist deshalb der Einfluss der Concentration bei HCl untersucht. Den folgenden drei Reihen liegt nur je eine Messungsreihe zu Grunde. Die Zahlen bedeuten $e, = E | T_1$ in Volt.

Nr.	Electrol. Spec. Gew.	Hg E Volt ← Temp.	$r = 1,5$	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
1	HCl 1,018	0,5528 19,8	0,5356	0,5370	0,5386	0,5403	0,5416	0,5430	0,5446	—
2	HCl 1,134	0,6307 21,5	0,6269	0,6275	0,6280	0,6286	0,6291	0,6296	0,6297	0,6305
3	ZnSO ₄ 1,440	0,7010 18,0	—	0,4785	0,4842	0,4897	0,4940	0,4960	0,4979	0,4998
			$r = 7,693$		22,355					
			3	0,5100	0,5658					

Die entsprechenden Curven $e_r = \text{Function } (r)$ finden sich auf Fig. 11. Sie sind gerade Linien und darstellbar in der Form $e = a + b\tau$. Es folgt dann nach den Formeln (5), (6), (7) für den Ausdruck der Ladungscurve $f_{(r)} = a + \frac{1}{2}b\tau$; a und b sind die gleichen Coëfficienten wie in e . Neben diesen Coëfficienten stehen in der folgenden Tabelle unter α und β die entsprechenden, welche e und f in Bruchtheilen der Entladung Hg | E ergeben. Unter θ stehen diejenigen Werthe, welche der Gleichung $f_{(\theta)} = \text{Hg | E}$ genügen (oder derjenigen: $\alpha + \frac{1}{2}\beta\tau = 1$). Nach θ'' hat demnach eine ihre Gestalt nicht verändernde Quecksilberoberfläche in den betr. Electrolyten ihre volle Ladung erreicht, vorausgesetzt, dass die angeführten Ausdrücke für $f_{(r)}$ bis zum Ende der Ladungscurve gelten. Nur für H₂SO₄ und ZnSO₄ überschreiten die Werthe von θ die Gültigkeitsgrenze.

Electrolyt Spec. Gew.	Hg E Volt ←	Coëfficienten für e und f in Volt		in Bruchth. von Hg E		gültig von		θ''
		a	b	α	β	$r =$	bis $r =$	
HCl 1,018	0,5528	0,5311	0,00298	0,9610	0,00539	1,5	5	4,33
HCl 1,134	0,6307	0,6256	0,00094	0,9920	0,00149	1,5	5	3,22
H ₂ SO ₄ 1,156	0,9042	0,682	0,0186	0,754	0,0206	1,5	5	7,15
CuSO ₄ 1,176	0,2861	0,114	0,0256	0,398	0,0895	0,3	5,5	4,04
ZnSO ₄ 1,440	0,7010	0,4808	0,00380	0,6858	0,00542	3,5	22	34,8
		(0,4581	0,0102	0,6536	0,0146	2	3,5)	

Der gesammte Verlauf der Ladungscurve.

Zwecks einer Uebersicht stellen wir noch einige Werthe von $f_{(r)}$ zusammen, ausgedrückt in Bruchtheilen der Endladung:

Electrolyt	vgl. p. 816		vgl. p. 823	
	$\tau = 0,001''$	$0,002''$	$1,5''$	$3''$
ZnSO ₄ concentrirt	0,083	0,101	0,699 (0,690	0,713 0,727) ¹⁾
H ₂ SO ₄ „	0,215	0,314	0,806	0,857
HCl verdünnt	0,601	0,967	0,975	0,988
CuSO ₄ concentrirt	0,231	0,248	0,622	0,846

Auf Fig. 12 finden sich die entsprechenden Curven, die punktirte Verbindungslinie von $\tau = 0,002$ bis $\tau = 1,5$ beruht auf keiner Beobachtung. Für den Anfang der Curven hat man den auf p. 808 gegebenen relativen Verlauf zu berücksichtigen.

Die im Anfang alle anderen weit überragende Curve von CuSO₄ flacht sich bald ab und liegt bei $\tau = 1,5''$ sogar unter allen übrigen; doch erreicht sie infolge einer schnelleren Steigung ihren Endwerth fast zugleich mit HCl. Die Curve in diesem Electrolyten hat fast ihren ganzen Anstieg nach $0,002''$ schon vollendet. Von hier an wächst sie nur noch äusserst wenig und allmählich. Nächste ihr ist die Curve in H₂SO₄ bei $0,002''$ die höchste; sie wächst nach der Tabelle p. 816 noch bis $\tau = 0,004''$ mit derselben Steigung, geht dann aber bald in ein viel allmählicheres Ansteigen über. Den langsamsten Anstieg zeigt die Curve in ZnSO₄. Sie braucht die lange Zeit von $\frac{1}{2}$ Minute zur Erreichung ihres Endwerthes.

Was wir früher ²⁾ nur aus dem Verhalten der Strahl-electrode in diesen Electrolyten schlossen, ist durch die vorangehenden Messungen bestätigt und präcisirt.

Dieselben Messungen auf das in gewisser Beziehung ²⁾ interessante Zinkamalgam auszudehnen, ist infolge der Inconstanz des Amalgamstrahles unmöglich. Einige Versuche ergaben, dass der mit seinem Zerreissspunkt über Zinksulfat justirte Amalgamstrahl bei einer Strahlgeschwindigkeit von 4500 mm/sec. noch etwa eine Ladung von 0,01 Dan. erhält. Er ladet sich also eher, als der Quecksilberstrahl in den untersuchten Electrolyten. In einem früheren Versuche ³⁾

1) Entsprechend den eingeklammerten Werthen der vorigen Tabelle.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 205. 1890.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 203. 1890.

beobachteten wir eine Ladung von 0,14 Dan. am richtig justirten Amalgamstrahle. Der richtig justirte Quecksilberstrahl nahm in $CuSO_4$ seine grössten Ladungen an; doch wurde hier keine grössere Ladung als 0,04 Dan. beobachtet.

Der in $ZnSO_4$ ganz eintauchende Amalgamstrahl war stets nur um äusserst geringe Beträge positiv gegen das untere Amalgam, trotzdem seine Länge und Flussgeschwindigkeit in sehr weiten Grenzen variirt wurden. Die grösste dabei erhaltene Differenz betrug 0,0061 Dan.

Einige der Werthe der e. K. $Am|ZnSO_4$, welche sich bei diesen neuen Versuchen ergaben, waren verschieden von den früher gefundenen, und zwar bei unruhigen Strahlbildungen noch kleiner, bei ruhigen dagegen grösser. Es ist wahrscheinlich, dass unruhige Amalgamstrahle wegen der grossen Ladungsgeschwindigkeit des Amalgams in Zinksulfat nie ladungslos erscheinen können. Ruhige Strahlen sind aber schwer zu erzielen. Es gelang bisweilen, auf kürzere Zeit bedeutend ruhigere herzustellen, als in den früheren Versuchen. Die jetzt mit solchen erhaltenen Werthe für $Am|ZnSO_4$ bei ähnlichem Zinkgehalt des Am, wie früher, und concentrirtem $ZnSO_4$ lagen zwischen 0,35 und 0,43 Dan., sodass für die Kraft $Am|Hg$ nur noch Werthe übrig blieben wie: 0,087, 0,081, 0,070, 0,058, 0,003 Dan.

Hr. E. Warburg¹⁾ hat den Einfluss des im Electrolyten aufgelösten Sauerstoffs auf die Kraft $Metall|Electrolyt$ ($M|E$) untersucht und gelangt zu der Annahme, dass sich in denjenigen Theilen des Electrolyten, welche die Electrode umspülen, stets etwas von dem Metalle der Electrode in Lösung befindet. Die e. K. $M|E$ ist im Falle einer lufthaltigen Lösung E stets grösser, als wenn dieselbe Lösung E möglichst von der absorbirten Luft befreit ist.

Hiernach erscheint zunächst nur die bezeichnete e. K. als eine zusammengesetzte. Indessen macht Warburg weiter²⁾ darauf aufmerksam, dass unter dieser und einigen specielleren Annahmen im Falle des Quecksilbers die Erscheinungen

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 320. 1889.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.

des Capillarelectrometers und der Tropfelectrode sich in neuer Weise deuten lassen. Die weiteren Annahmen sind: 1) Es findet eine Verdichtung des im Electrolyten aufgelösten Quecksilbersalzes auf der Oberfläche der Electroden statt. 2) Der Polarisationsstrom ändert durch Electrolyse diese Oberflächendichtigkeit des Quecksilbersalzes. Diejenige e. K., welche im Capillarelectrometer das Maximum der Oberflächenspannung hervorruft, erscheint nach Warburg nicht mehr als diejenige: unteres $\text{Hg}|\text{Electrolyt}$, sondern als diejenige einer Art von Concentrationselement. Die zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Hg-Fläche enthält nämlich kein verdichtetes Quecksilbersalz mehr, hat aber noch ein vom Electrolyten verschiedenes Potential. Die gleiche Deutung erfährt die Kraft $\text{Hg}|\text{E}$ Tropfelectrode, indem die Tropfelectrode [←]definiert wird als eine isolirte Quecksilbermasse, welche in einem Electrolyten fortschreitender Dehnung unterworfen wird. In ähnlicher Weise wie bei früheren Begründungen der Tropfelectrode soll durch die Dehnung eine Art Entladung der Electrode stattfinden: nämlich hier von condensirtem Quecksilbersalz, welches bei der Dehnung verdünnt wird.

Es hat sich in unseren Versuchen gezeigt, dass für die Potentialdifferenz an der Tropfelectrode nicht die Art der Dehnung ihrer Oberflächentheilchen das Entscheidende ist, sondern die Zeit, während welcher jedes Theilchen mit dem Electrolyten in Berührung ist. Nicht eine Entladung der Electrode durch die Dehnung, sondern die Ladung der benetzten Oberflächentheile ist bei der Deutung der Erscheinungen an der Tropf- und Strahlelectrode in Betracht zu ziehen. Eine Entladung findet nur durch abfallende Flächen-theile statt, falls dieselben sich bereits mit einer electrischen Differenz versehen haben. Diese Theile entladen ferner auch nur den Ladungsbetrag, welcher sich an ihnen ausgebildet hat. Zur Annahme etwa vorher schon bestehender electrischer Differenzen sehe ich keinen Grund.

1) Die Voraussagung einer Electrode ohne Potentialsprung durch Hrn. von Helmholtz auf Grund der Annahme einer langsamen Ladung des Hg beruhte wohl auf dem hier angewandten Gedankengange. Erst die nähere Erklärung mit Hülfe der Doppelschichten, wie sie später auch von Hrn. Ostwald aufgenommen wurde, basirt auf dem Princip der

Der Fall, dass eine in einem Electrolyten ruhende Quecksilberoberfläche plötzlich gedehnt wird, ist ein wesentlich anderer. Die hier vorhandene Ladung fehlt der Tropfelectrode. Dieser Fall ist in gewisser Hinsicht die Umkehrung der Erscheinungen des Capillarelectrometers. Denn man kann aus den Gleichungen, welche für die letzteren aufgestellt sind, sowohl aus denen der Herren Lippmann¹⁾ und v. Helmholtz²⁾, wie aus denen des Hrn. Warburg nachweisen, dass an der gedehnten Fläche *bei unendlich grosser Dehnungsgeschwindigkeit*³⁾ dieselbe Potentialdifferenz besteht, wie an dem zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirten Meniscus des Capillarelectrometers. Bei den praktisch herstellbaren Dehnungsgeschwindigkeiten wird den frisch mit dem Electrolyten in Berührung tretenden Flächentheilen Zeit bleiben, sich noch mit einer Ladung zu versehen. In Hrn. Pellat's Versuch der Dehnung einer Zinkamalgamfläche in Schwefelsäure (verd.) erhielten sogar alle Theile wahrscheinlich schon ihre volle Ladung.⁴⁾

Auf den Fall der von Hrn. Ostwald früher⁵⁾ und von uns hier benutzten Tropf- oder Strahlelectroden sind jene Gleichungen nicht anwendbar; denn hier handelt es sich, wie wir gesehen haben, nicht um eine Entladung der Electrode durch Dehnung.

Unsere Auffassung von dem Phänomen führte zu der von den Erscheinungen des Capillarelectrometers unabhängigen Begründung einer ladungslosen Electrode. Die Nothwendigkeit einer specielleren Annahme über das Wesen der Kraft $Hg|E$ trat nicht ein.

Setzen wir mit Warburg an der Oberfläche des unter Entladung. Doch finden sich in Ostwald's Abhandlung vereinzelt Stellen, an welchen auch das hier gegebene Erklärungsprincip der Tropfelectroden angewandt wird.

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 515. 1875.

2) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abh. I. p. 925.

3) Und zwar ist nach den erwähnten Gleichungen nur nöthig, dass die Fläche von einer endlichen zu einer unendlich grossen gedehnt wird. Nach den Resultaten unserer Versuche tritt die weitere Bedingung als wesentliche hinzu, dass diese Dehnung in so kurzer Zeit geschehe, dass die frischen Theile der Fläche sich noch nicht laden können. Die bezeichnete Potentialdifferenz an der so gedehnten Fläche bleibt ferner auch nur während so kurzer Zeit bestehen.

4) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 209 Ann. 2. 1890.

5) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 583. 1887.

der Lösung befindlichen Quecksilbers eine Condensation von Quecksilbersalz voraus, so hat unsere Strahlelectrode zur Vermeidung der Ladung folgende zwei Bedingungen zu erfüllen. Die Zeit, während welcher diejenigen Theile des Strahles, welche die Leitung im Kreise herstellen, mit dem Electrolyten in Berührung sind, darf nicht genügen 1) um Quecksilber in Lösung zu senden, resp. bereits in der Lösung befindliches Quecksilbersalz zu condensiren; 2) um eine Kraft $\text{Hg} \mid \text{Electrolyt}$ aufkommen zu lassen. Zu beiden Wirkungen müssen endliche Zeiten nöthig sein. Die kürzere dieser Zeiten habe den Werth τ_1'' . Ist dann jedes Theilchen während einer kleineren Zeit als τ_1'' mit dem Electrolyten in Berührung und gleichzeitig mit der Electrode in Verbindung, so bleiben nicht nur diese Theile ladungslos, sondern es unterscheidet sich zugleich auch die Lösung unter dem Strahl weder chemisch noch electrisch von derjenigen im übrigen Electrolyten bis zur Oberfläche des unteren Quecksilbers hin. Wir messen also die an dieser Fläche vorhandene Kraft.

Wir haben im Vorhergehenden electromotorische Veränderungen an der Grenzfläche $\text{Hg} \mid \text{E}$ kennen gelernt, welche zu einer Zeit $\tau_1 < 0,0,1''$ nach der Herstellung dieser Grenzfläche beginnen (τ_1 ist wahrscheinlich sehr viel kleiner als $0,0,1''$) und dauern bis $\tau_2 =$ mehrere Secunden. Die Constanz der Kraft $\text{Hg} \mid \text{E}$ Strahl für Zeiten unterhalb τ_1 wurde etwa bis $\frac{1}{2}\tau_1$ nachgewiesen. Denn wir konnten die dem Beginne der Ladungslosigkeit entsprechende Strahlgeschwindigkeit etwa auf ihren vierfachen Werth steigern, ohne dabei die geringste Aenderung der bezeichneten Kraft zu erhalten. Unter der Berücksichtigung der wahrscheinlich sehr kleinen hierbei hergestellten Berührungszeiten halte ich dafür, dass die oben bestimmte Ladungcurve beide Erscheinungen umfasst, diejenige der Warburg'schen Wirkung und die Ausbildung der eigentlichen Kraft $\text{Hg} \mid \text{Electrolyt}$. Welchem Theile der Curve die eine dieser Erscheinungen angehört, wird aus dem Verhalten des Zinkamalgamstrahles in Zinksulfat wahrscheinlich. Hier kommen die Warburg'schen Wirkungen zum Fortfall.¹⁾ An diesem Metalle vollziehen

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 337. § 23. 1889; 41. p. 13 unten. 1890.

sich nun (p. 825) alle electromotorischen Veränderungen bis zu einer Zeit ϑ von der Grössenordnung 10^{-3} Secunden: entsprechend dem ganz eintauchenden Strahl. Für grössere Zeiten als ϑ finden keine erheblichen Veränderungen mehr statt. Danach wären die für Hg in den untersuchten Electrolyten für grössere Zeiten als ϑ noch stattfindenden Veränderungen der Warburg'schen Wirkung allein zuzuschreiben. Der erste Anstieg der Curven bis $\tau = \vartheta$ entspräche vorzugsweise der Ausbildung der Kraft $\text{Hg} \mid \text{Electrolyt}$, der allmähliche weitere Anstieg dagegen nur der Bildung von Quecksilbersalz. In HCl , wo nur geringe Mengen von Quecksilbersalz in Lösung bestehen können, ist auch die entsprechende Ladungszunahme eine sehr geringe. In H_2SO_4 , wo nach Warburg eine starke Auflösung von Quecksilbersalz stattfindet, ist auch die allmähliche Ladungszunahme von $\tau = 0,005''$ an noch eine recht starke. Wahrscheinlich ist die oft noch Tage lang zu beobachtende Vergrösserung von $\text{Hg} \mid \text{H}_2\text{SO}_4$ nur eine Fortsetzung des letzten Theiles der Ladungcurve und entspringt, wie dieser der Warburg'schen Wirkung.

Es scheint, dass die reinen Kräfte $\text{Hg} \mid \text{Electrolyt}$, welche nach Abzug der dem zweiten Theil der Curve entsprechenden Ladungszunahmen übrig bleiben, den aus den Reactionswärmen¹⁾ berechneten näher rücken.

Lässt man das Quecksilber des Strahles sich mit demjenigen vereinigen, an dessen Grenzfläche die Kraft gemessen wird, so findet man häufig eine Störung und kann sie als Warburg'sche Erscheinung deuten. In der Anordnung Fig. 3 befand sich z. B. Quecksilber unter verdünnter Schwefelsäure. Sofort nach dem Zusammengiessen betrug die e. K. $e = \text{Hg}_1 \mid \text{E} \mid \text{Hg}_2$, solange kein Strahl floss, $e = -0,0010$ Dan. Liess man den von Anfang an ganz eingetauchten Strahl über Hg_2 fliessen, so fand sich $e = +0,0042$ und stieg allmählich noch etwas. Hob man den Strahl, bis der Zerreisspunkt sich über der Flüssigkeitsoberfläche befand, sodass von den Tropfen reichlich Luft in den Electrolyten hinein-

1) Hier sind die Zahlen von Hrn. W. Nernst zu berücksichtigen (Zeitschr. für Phys. Chem. 2. p. 27. 1888).

gerissen wurde, so stieg die Kraft e noch bedeutend und betrug nach $\frac{1}{2}$ Stunde $e = 0,0250$ Dan. Liess man den Strahl dann wieder aussetzen, so blieb $e = 0,025$ Dan. längere Zeit bestehen.¹⁾ Analoge Erscheinungen finden in den anderen Electrolyten statt.

Nach längerem Fliesen zeigt sich ferner in allen untersuchten Electrolyten das abgeflossene Quecksilber mit einer dünnen Schicht Quecksilbersalz bedeckt. Die kleinen Tröpfchen umgeben sich vor ihrer Vereinigung mit dem unteren Quecksilber mit einer Schicht gelöstem Quecksilbersalz. Durch die Vereinigung führen sie diese Schicht dem unteren Quecksilber zu. Da letzteres eine Oberfläche von constanter Grösse hat, wird das Salz auszufallen beginnen, sobald es in solcher Menge angesammelt ist, dass nicht mehr alles in Lösung bestehen kann. Das gelöste Salz bewirkt nach Warburg das Wachsen der e. K. $\text{Hg}|\text{E}$. Ich fand diese Zunahme am stärksten in H_2SO_4 , jedoch bei einer mittleren Concentration der Säure nicht grösser als 0,03 Dan.; am kleinsten in HCl , dagegen wird hier sehr bald Calomel abgeschieden.

Die oben stets benutzte Anordnung Fig. 3 vermeidet die Fehler aus dieser Quelle. Das Quecksilber Hg_1 behielt immer seine blanke Oberfläche. Das nicht zu vermeidende langsame Wachsen der Kraft $\text{Hg}_1|\text{E}$ in H_2SO_4 beeinflusste infolge der beständigen Controle dieser Kraft unsere Messungen nicht. Damit die allmähliche Durchdringung der Flüssigkeiten mit Quecksilbersalz während der Versuche nicht störte, liess ich die Anordnung unter fliessenden Strahlen vor jeder Messung längere Zeit stehen. Die Lösungen enthalten also in allen Versuchen etwas Quecksilbersalz im Inneren; jedoch je nach ihrem Sauerstoffgehalte verschiedene Mengen, sodass hier eine nicht controlirte Fehlerquelle vorliegen kann.

Es seien noch zum Schlusse die mittleren Werthe der Kräfte $e = \text{Hg}|\text{E}$ angeführt, welche sich aus den sämt-

1) Für concentrirtere Schwefelsäurelösungen ist bereits früher die Bildung von Quecksilbersalz bemerkt (F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 56. 1890). An der dort bemerkten Gasentwicklung von den fallenden Tropfen ist auch die mitgerissene Luft theilhaftig.

lichen früher und jetzt mit der Strahlelectrode von mir angestellten Messungen ergaben. Die Zahlen bedeuten Volt, s ist das spec. Gew. Die Temperatur war 17 bis 20° C., e als Function von s verläuft innerhalb nicht zu weiter Concentrationsgrenzen geradlinig. Für HCl und $CuSO_4$ genügt innerhalb der angegebenen Grenzen der Ausdruck $e = a + bs$.

1) HCl

$$e = -0,113 + 0,654 \cdot s \text{ gültig von } s = 1,000 \text{ bis } s = 1,120,$$

2) $CuSO_4$

$$e = 1,393 - 0,940 \cdot s \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad s = 1,150 \quad \text{,,} \quad s = 1,210.$$

Die Curve für H_2SO_4 ist schwach gekrümmt. Wir geben einzelne Punkte derselben in solchem Abstände, dass zwischen ihnen lineare Interpolation erlaubt ist.

3) H_2SO_4	$s = 1,000$	$1,100$	$1,200$	$1,300$
	$e = 0,779$	$0,855$	$0,946$	$1,029$

4) $ZnSO_4$. Die Kraft in einer und derselben Lösung blieb innerhalb der Dauer der obigen Versuche (4 bis 6 Stunden) sehr constant. Jedoch ergaben sich zwischen den an verschiedenen Tagen und mit verschiedenen Salzproben vorgenommenen Messungen erhebliche Abweichungen. Da die Messungen in diesem Electrolyten keinerlei Schwierigkeiten bieten, glaube ich, dass die Ursache in einer Veränderlichkeit der oft sehr concentrirten Lösungen zu suchen ist. Die Kraft nimmt mit steigender Concentration ab und zwar: 1) in mit Bariumcarbonat vorher gekochten Lösungen von 0,71 Volt ($s = 1,02$) bis 0,63 Volt ($s = 1,4$). 2) in Lösungen, welche durch häufiges Schütteln mit etwas Zinkoxyd neutralisirt waren, von 0,70 Volt ($s = 1,40$) bis 0,68 Volt ($s = 1,46$). Besonders die letzten Lösungen zeigten die Unregelmässigkeiten.

Von folgender allgemeinen Regel habe ich keine Ausnahme gefunden: Die e. K. $Hg | E$ wächst mit steigender Concentration der Lösung für Säuren, nimmt ab für Neutralsalze. Für die e. K. $M | E$ anderer Metalle hat sich dieselbe Regel bestätigt mit Ausnahme der Kraft $Zn | ZnSO_4$.

Zusammenfassung der Resultate.

Die voranstehenden Versuche bezwecken eine Kenntniss der Ausbildung der electromotorischen Kraft Queck-

silber | Electrolyt = Hg | E mit der Zeit (der Ladungscurve $\text{Hg} | \text{E} = f(t)$; t = die Zeit, gerechnet von der Herstellung der Grenzfläche Hg | E an).

Es zeigt sich, dass die mittlere Potentialdifferenz an einer Fläche von Hg, welche sich in einem Electrolyten vergrößert, nicht so sehr von der Art der Flächenvergrößerung abhängt, als vielmehr von der Zeit, während welcher jedes Flächentheilchen mit dem Electrolyten in Berührung steht. Die Erscheinung ist nicht aufzufassen als eine Entladung der Flächen durch Dehnung, sondern als eine Ladung derselben. Die mittlere electromotorische Kraft an der Fläche baut sich aus denjenigen auf, welche sich an den einzelnen Theilchen in der Zeit ihrer Berührung mit dem Electrolyten ausgebildet haben.

Fälle, in welchen die Flächenvergrößerung der Messung unterliegt, sind 1) ein in den Electrolyten tauchender Quecksilberstrahl, 2) kleine Quecksilbertropfen, welche in einem Electrolyten aus feiner Oeffnung hervorquellen. In diesen beiden Fällen ergeben sich Werthe der Function $f(t)$ selber und zwar: im Fall 1) für Zeiten von der Grössenordnung 10^{-3} Secunden; im Fall 2) für solche von der Grössenordnung 1 Secunde. Der Beginn der Ladungscurve ist für Zeiten zu suchen, deren Grössenordnung $< 10^{-5}$ Secunden ist. Der relative Anfangsverlauf der Curven für verschiedene Electrolyten ist ermittelbar. Der Anfangsverlauf der Curven bis zu einer Zeit t von der Grössenordnung 10^{-3} geschieht in schnellem Anstiege und entspricht wahrscheinlich der Ausbildung der reinen Kraft Hg | E. Von hier an wächst die Kraft Hg | E viel langsamer und zwar sehr wenig für $\text{E} = \text{HCl}$, noch recht bedeutend für $\text{E} = \text{H}_2\text{SO}_4$, ZnSO_4 , CuSO_4 . Dieser letzte Verlauf entspricht wahrscheinlich der von Hrn. Warburg betonten Bildung von Quecksilbersalz an der Grenzfläche Hg | E, sodass die schliesslich an dieser Grenzfläche vorhandene electromotorische Kraft eine zusammengesetzte ist.

Münster, den 16. October 1890.

XI. *Ueber electricische Wellen in offenen Strombahnen; von A. Elsas.*

Fliesst in einem geschlossenen Leiterkreise ein electricischer Strom von constanter Intensität, so wird auf einen anderen Leiterkreis, von welchem ein Punkt mit einem Punkte des ersten durch einen dünnen Draht verbunden ist, erfahrungsgemäss kein Strom übertragen, und man kann theoretisch wie practisch die Strömung im Hauptkreise als vollständig unabhängig von dem angehängten Leiter betrachten.

Andererseits ist es zweifellos, dass die Theorie den Einfluss eines in der angegebenen Weise mit der Hauptstrombahn verbundenen Nebenkreises nicht ohne Weiteres vernachlässigen darf, wenn sie die Bewegung der Electricität, welche beim Oeffnen oder Schliessen des Hauptstromes eintritt, betrachten will oder wenn sie sich auf den Verlauf electricischer Schwingungen im Hauptkreise richtet. Auch ist es ebenso unzweifelhaft, dass eine Uebertragung electricischer Bewegung auf den Nebenkreis anzunehmen ist, sobald man diesem einen Einfluss auf die Hauptstrombahn zuschreiben muss. In welchen Fällen nun von dem angehängten Leiter nicht abgesehen werden darf, und unter welchen Bedingungen eine electricische Bewegung in diesem der Beobachtung zugänglich gemacht werden kann, darüber liegen verhältnissmässig wenige Erfahrungen vor.

Dass die sehr schnellen Schwingungen bei der Entladung eines kräftigen Inductoriums sich in einen Leiter, der mit einem Punkte des Entladungskreises verbunden ist, fortpflanzen, ist durch die Versuche, welche Hr. Hertz als einleitende in seiner ersten Abhandlung über sehr schnelle electricische Schwingungen beschreibt ¹⁾, wie durch Entladungserscheinungen in Geissler'schen Röhren, welche einseitig mit einem Pol des Inductoriums verbunden werden, experimentell bewiesen.

1) H. Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLI.

Im Folgenden werde ich zunächst einige leicht anzustellende Versuche beschreiben, welche zeigen, dass auch Ströme geringer Intensität in dem Schliessungskreise eines galvanischen Elementes, wenn sie in langsamen Tempo unterbrochen und wiederhergestellt werden, noch merkliche electrische Bewegungen in einem angehängten Leiter durch Uebertragung hervorrufen.

§ 1. Apparate.

Der primäre Stromkreis, dessen ich mich bei diesen Versuchen vorzugsweise bedient habe, besteht aus einem galvanischen Element, einem sogleich zu beschreibenden Federunterbrecher und den kurzen Drähten, welche diesen mit dem Element verbinden.

Der Unterbrechungsapparat, welchen Fig. 1 in $\frac{1}{3}$ der wirklichen Grösse darstellt, sollte einige Bedingungen er-

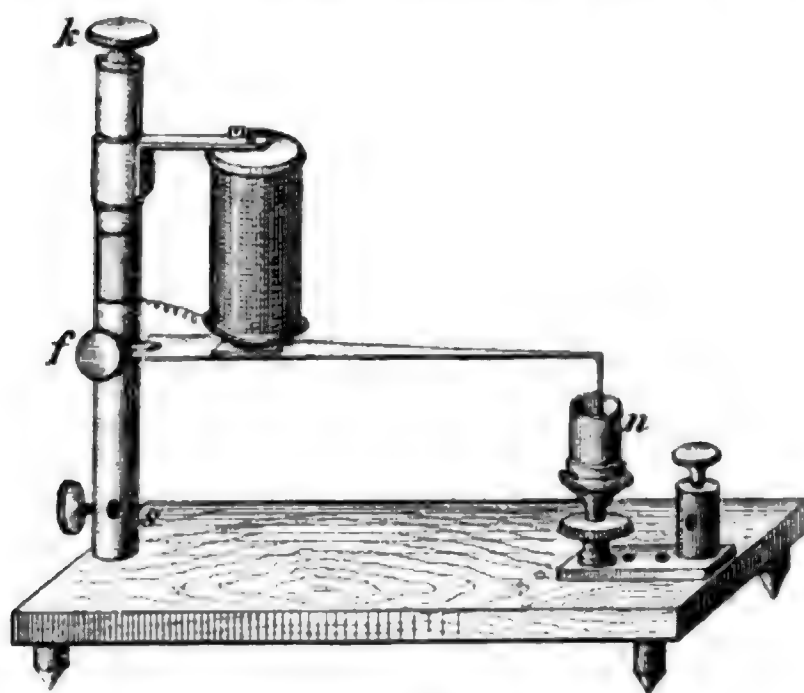


Fig. 1.

füllen, welche bei den gebräuchlichen selbstthätigen Unterbrechungsapparaten selten gleichzeitig befriedigt werden. weshalb ich ihn ausführlich beschreibe. Zunächst sollte die Feder nur wenige Schwingungen in der Sekunde vollführen, damit ein in die

Nebenleitung eingeschaltetes, oder falls die Nebenleitung nicht einen geschlossenen Kreis bildete, an das Ende derselben angehängtes Telephon, welches als Beobachtungsinstrument diente, nicht einen musikalischen Ton, sondern ein tickendes Geräusch gäbe. Diese Einrichtung erschien mir empfehlenswerth, weil nach meinen Erfahrungen das Ohr weit empfindlicher ist für ein charakteristisches Geräusch als für einen musikalischen Ton, und weil es durch ein solches

Geräusch nicht zu schnell ermüdet wird. Der Apparat sollte ferner möglichst geräuschlos arbeiten und nur schwache Ströme zum Betriebe bedürfen.

Um diese Zwecke zu erreichen, wurde die Unterbrechungsfeder aus dünnem Messingblech in Gestalt eines gleichschenkeligen Dreiecks von 1 cm Grundlinie und 10 cm Höhe geschnitten, an der Basis in einen kurzen dicken Stift aus Messing eingelöthet und an der Spitze mit einer zur Dreiecksfläche rechtwinkligen Platinspitze versehen. In etwa ein Drittel der Länge, von der Basis aus gerechnet, ist ein dünnes Eisenplättchen aufgelöthet, auf welches der kleine Electromagnet des Apparates wirken soll. Dieser ist, wie Figur zeigt, oberhalb der Feder angebracht und an einer kleinen verticalen Säule mittelst einer Messinghülse verschiebbar. Der obere Theil der Säule ist von der unteren Hälfte durch ein Zwischenstück aus Hartgummi isolirt; er wird durch die Messinghülse mit dem einen Drahtende des Electromagnetröllchens metallisch verbunden. Der untere Theil trägt bei f die durch eine Klemmschraube festgehaltene Feder und ist mit dem anderen Ende des Drahtes verbunden.

Den Kopf der Säule bildet eine Klemmschraube k , an welcher der Strom in den Apparat eingeleitet wird, während die Ableitung durch den Quecksilbernaf n erfolgt, in den die Platinspitze der Feder eintaucht. Die Säule hat am Fuss noch eine Klemmschraube s , welche zur Befestigung des zum secundären Leitungskreise führenden Drahtes dient.

Da die Spitze der Feder zufolge der Anordnung des Apparates einen verhältnissmässig grossen Schwingungsbogen beschreibt, ist die Einstellung, welche in der gebräuchlichen Weise durch Höher- und Tieferschrauben des Quecksilbernafes bewirkt wird, leicht zu erreichen. Die Platinspitze ist scharf gefeilt, um die Unterbrechungsfunken, welche überdies durch Aufgiessen von Alkohol auf das Quecksilber des Nafes gedämpft werden, fast geräuschlos zu machen.

Die Anordnung des Hauptstromkreises, in welchem durch den Unterbrechungsapparat die periodische Electricitätsbewegung erzeugt werden soll, ist aus der schematischen

Fig. 2 ersichtlich. E ist ein galvanisches Element, n der Unterbrecher, s die Klemmschraube, an welche der secundäre Leiter angeschlossen wird.

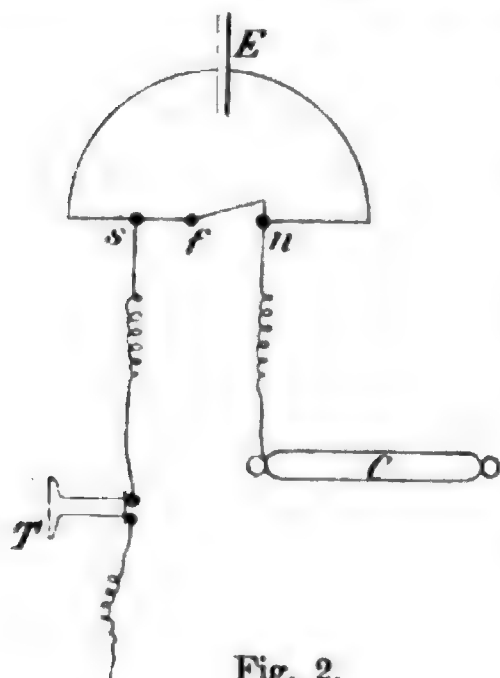


Fig. 2.

Zur Orientirung über die Stromintensität, mit welcher gearbeitet wurde, mögen die Angaben dienen, dass als Stromquelle ein grosses Daniell- oder ein Chromsäureelement benutzt wurde und dass der Widerstand des Kreises, der wesentlich von der kleinen Electromagnetrolle des Unterbrechungsapparates herrührte, ungefähr vier S.-E. betrug. Die Unterbrechungsfeder vollführte zwei bis sechs ganze Schwingungen in der Secunde, je nach ihrer Dicke.

§ 2. Uebertragung der electrischen Bewegung auf einen angehängten Leiter.

Wenn die electrische Wellenbewegung, welche beim Oeffnen und Schliessen des Stromes im Hauptkreise entsteht, in einer durch einen dünnen Draht mit ihm verbundenen geschlossenen Nebenleitung wahrnehmbare Oscillationen erregen soll, ist es nothwendig, dass in einem Drahte, welcher einen Punkt des Hauptkreises zur Erde ableitet, eine kräftige Uebertragung der Schwingungen bemerkbar werde. Ich constatirte daher zunächst, dass ein in eine solche Ableitung eingeschaltetes Telephon ein intensives tickendes Geräusch, dessen Tempo natürlich der Periode der Stromunterbrechung entsprach, hören liess. Das Geräusch wurde etwas schwächer, wenn man das durch einen Draht mit einer Gasleitung verbunden gewesene Ende des Telephondrahtes zwischen die Finger nahm und so durch eine schlechte Leitung zur Erde ableitete. Wurde das Ende des Telephondrahtes mit der einen Platte eines Kohlrausch'schen Condensators verbunden, dessen andere Platte metallisch zur Erde abgeleitet war, so konnte noch bei einem Plattenabstand von mehreren Centimetern (je nach der Empfindlichkeit des Telephons war

der Abstand grösser oder kleiner) das Ticken wahrgenommen werden, während es immer intensiver wurde, je mehr man die Platten zusammenschob. Hieraus ist zu schliessen, dass eine merkliche Uebertragung der electrischen Bewegung aus dem Hauptkreise auf einen angehängten isolirten Conductor von grösserer Oberfläche stattfinden muss, und dass die Stärke dieser Uebertragung von der Capacität des Conductors abhängt. Versuche mit den auf Glassäulen isolirten Conductoren von Electrisirmaschinen bestätigten die Richtigkeit dieser Folgerung.

Es erscheint als eine nothwendige Forderung der Theorie, dass die Potentialänderungen zu beiden Seiten der Unterbrechungsstelle im Hauptkreise einander gleich sind. Dieser Forderung entspricht es, dass man das Telephon T an einen Punkt s auf der einen Seite der Unterbrechungsstelle anhängen und das zweite Ende des Telephondrahtes frei in der Luft schweben lassen kann (Fig. 2), wenn man einen Punkt n auf der anderen Seite der Unterbrechungsstelle mit einem grossen Conductor C verbunden oder zur Erde abgeleitet hat; das Telephongeräusch hat dann dieselbe Intensität, wie wenn das Telephon in die Ableitung von n eingeschaltet wäre.

Indem wir uns nunmehr den Erscheinungen in einem geschlossenen Leiterkreise, von dem ein Punkt mit einem Punkte des Hauptstromkreises verbunden ist, zuwenden, haben wir nach dem Vorhergehenden zunächst zu beachten, dass wir einen Punkt auf der anderen Seite der Unterbrechungsstelle in letzterem Kreise zur Erde ableiten müssen, damit eine erhebliche Uebertragung electrischer Bewegung auf den Nebenkreis stattfinde. Wir legen, Fig. 3, den Quecksilbernäpf n an Erde und befestigen die Zuleitung zum Nebenkreis in einem Punkte s hinter der Unterbrechungsfeder f .

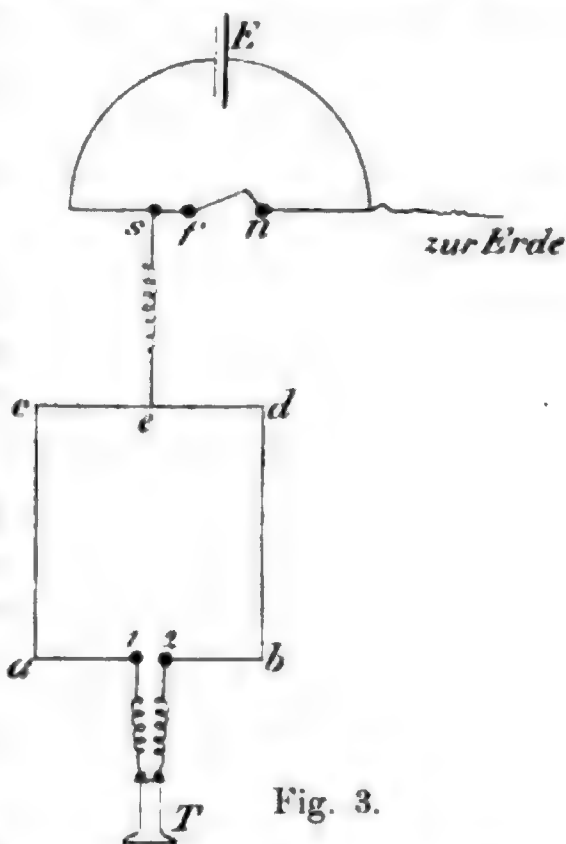


Fig. 3.

Um den Versuch über die Interferenz der electrischen Wellen im Nebenkreise nachzuahmen, von welchem Hr. Hertz in der angeführten Abhandlung ausgeht, wurde der Nebenkreis aus dem Telephon T und einem dicken blanken Kupferdraht $abcd$, der zu einem in der Mitte der Seite ab offenen Rechteck gebogen war und auf isolirenden Stützen ruhte, gebildet. Die Seiten des Rechteckes waren 80 und 125 cm lang, wie bei Hertz; die Zuleitung vom Hauptkreise im Punkte e halbirte den Draht. Das Telephon tritt bei unseren Versuchen an die Stelle des Funkenmikrometers.

Ich hoffte, an diesem Nebenkreise constatiren zu können, erstens dass die von e ausgehenden Wellen bei Gleichheit der Zweige $eca1$ und $edb2$ sich im Telephondraht aufheben würden, zweitens dass ein mit einem Zweige verbundener Conductor von genügend grosser Capacität Ungleichheit der Wellen und damit einen Ton im Telephon hervorbringe, drittens dass die Einfügung einer Drahtrolle durch die Induction zwischen ihren Windungen das Gleichgewicht der Wellen störe. Zunächst aber zeigte sich, dass das Telephon bei Gleichheit der Zweige nicht immer vollkommen schwieg, und dass auch durch Verschiebung der Klemme e , durch welche die Wellen eintreten, der Ton nicht zum Verschwinden zu bringen war. Zweitens brachte ein grösserer Conductor, mit welchem Punkte des Nebenkreises er auch verbunden wurde, stets dieselbe unerwartete Wirkung hervor, indem er das Telephon zum Schweigen brachte, gerade so als wenn er die electrische Bewegung dem Nebenkreise entzöge. Der durch das Telephon geschlossene Drahtkreis von geringer Länge verhält sich also ganz anders, wie der Hertz'sche, der eine Funkenstrecke enthält. Die Einfügung eines Drahtes von grösserer Länge zwischen zwei Punkte der durchschnittenen Seite ac des Rechteckes, hatte auch nicht den erwarteten Erfolg; eine Aenderung des schwachen Telephongeräusches war nicht zu bemerken. Anders aber, wenn eine Spirale mit nicht zu kleiner Selbstinduction in die Strecke ac eingeschaltet wurde; das Telephon giebt dann einen Ton, dessen Stärke von der Grösse der Selbstinduction abhängt.

Auch eine scheinbare Vergrösserung der Selbstinduction in einem Zweige bewirkt eine Veränderung der Wellen. Ich

schaltete in die Seite *ac* des Rechtecks eine etwa 20 cm lange Inductionsrolle mit dickem Draht ein, welche im physikalischen Institut der Universität bei Vorlesungsversuchen benutzt wird, um zu zeigen, dass durch Hineinstossen eines Eisendrahtbündels in den Hohlraum der Rolle ein Inductionsstrom hervorgebracht wird. Der Ton war bei der schwachen Selbstinduction der Rolle immer noch schwach, wenn das Eisendrahtbündel nicht in der Rolle steckte; er wuchs aber zu erheblicher Intensität, wenn dasselbe langsam hineingeschoben wurde.

Flüssigkeitswiderstände, welche in einem der Zweige des secundären Kreises eingeschaltet werden, geben ebenfalls zu einer Veränderung der Wellen und somit zu einer Tonverstärkung Anlass.

Nach diesen Versuchen durchschnitt ich auch die Seite *bd* der Nebenleitung und schaltete in *ab* wie in *bd* einen Kohlrausch'schen Condensator ein. Die beiden Condensatoren hatten nicht gleich grosse Platten; deshalb durfte bei gleichem Plattenabstand nicht die in der Richtung *eca1* durch das Telephon gehende Welle der entgegengesetzt fließenden in *edb2* gleich sein. Der Erwartung entsprechend gab denn auch das Telephon einen ziemlich kräftigen Ton, und dieser konnte zum Verschwinden gebracht werden, wenn ich die Condensatoren auf gleiche Capacität einstellte.¹⁾ Nachdem diese Einstellung gemacht war, untersuchte ich den Einfluss angehängter Conductoren auf die Wellen.

Zunächst zeigte sich, dass auch hier die auf den Conductor übergehende Wellenbewegung eine Abschwächung der in *abcd* circulirenden zur Folge hatte, wenn derselbe an irgend einen Punkt zwischen der Zuleitungsstelle und einem Condensator angelegt wurde. Denn wenn die Abgleichung nicht vollkommen und der Ton nicht ganz ausgelöscht war, so konnte er durch einen genügend grossen Conductor zum Verschwinden gebracht werden. Anders aber verhielt es sich, wenn der Conductor zwischen einem Condensator und

1) Es ist klar, dass diese Erscheinung eine Methode zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten an die Hand gibt, welche der von Hrn. A. Winkelmann in diesen Annalen 38. p. 161. 1889 angegebenen verwandt ist. Ich bin mit der Ausbildung dieser Methode beschäftigt.

dem Telephon angehängt wurde. Ich bediente mich eines auf Glasfuss ruhenden cylindrischen Conductors von einer Electrisirmaschine; man denke sich diesen durch einen Draht mit dem Punkte a verbunden. Dann wird nur ein Theil der durch den in ac eingeschalteten Condensator gehenden electrischen Bewegung durch das Telephon fliessen, ein Theil aber auf den Conductor übergehen, dessen Wirkung also dieselbe ist, als wenn der Plattenabstand des Condensators in ac vergrössert worden wäre. Um das Telephon wieder zum Schweigen zu bringen, muss man also die Platten dieses Condensators einander nähern oder diejenigen des anderen Condensators entsprechend voneinander entfernen. Die Einstellungen lassen sich dabei mit grosser Genauigkeit machen.

Gegen Veränderung der Selbstinduction in den einzelnen Zweigen erwies sich die Strombahn mit eingeschalteten Condensatoren unempfindlich. Ich habe Inductionsrollen der verschiedensten Grösse, mit und ohne Eisenkern, auf der Seite des Telephons und auf der Seite der Stromzuführung eingeschaltet, ohne eine merkliche Wirkung zu erhalten.

Wenn man nun die bisher gesammelten Erfahrungen zusammenhält, erscheint der Gedanke unabweisbar, dass sich eine Strombahn werde herstellen lassen, welche sowohl gegen Aenderungen der Selbstinduction ihrer Zweige empfindlich ist, wie unsere erste Anordnung ohne Condensatoren, als auch gegen Aenderungen der Capacität, wie die andere. Es schien mir nothwendig, zu diesem Zwecke sehr lange Drähte anzuwenden, und da ich solche nicht geradlinig ausspannen konnte, griff ich zu bifilar gewickelten Rollen.

Man denke sich die Endklemmen eines (inductionsfreien) Präcisionsrheostaten durch ein Telephon mit einander verbunden, einen Verzweigungsstöpsel eingesetzt und in diesen den Draht se (Fig. 3.) eingeklemmt, so hat man wieder eine Anordnung, welche dem Schema der Figur entspricht. Sind alle Widerstandsstöpsel eingesetzt, so zeigt das Schweigen des Telephons an, dass die von e ausgehenden Wellen sich im Telephondraht aufheben. Berührt man die Metalltheile am Rheostaten irgendwo mit der Hand, so tritt ein ziemlich intensives Tönen ein, womit sofort entschieden ist, dass die Anordnung gegen Zuschaltung von Conductoren empfindlich

ist. Der von mir benutzte Rheostat enthielt Neusilberwiderstände von 0,1 bis 500, Summe 1000 S.-E.

Da sämtliche Rollen im höchsten Grade „inductions-frei“ waren, überraschte es mich bei den ersten Versuchen, dass das Telephon noch vernehmlich tönte, wenn ich die Verzweigungsklemme zwischen den beiden Zehnern oder Hundertern anbrachte und deren Stöpsel fortnahm. Bald aber erkannte ich als Ursache dieser Erscheinung, dass die Metallklötze mit den daran hängenden Widerstandsrollen auf der Seite der kleineren Widerstände eine grössere Capacität besitzen, als auf der anderen Seite der Verzweigungsstelle. Eine auf Glasfuss isolirte Messingkugel von etwa 5 cm Radius compensirte den Unterschied einigermaassen, wenn die Zehner die Zweige bildeten.

Bei den Hertz'schen Versuchen erwies sich die Fortleitung der Wellen durch die Zweige des Nebenkreises als unabhängig von deren Widerstand. Bei unserer Anordnung hat im Gegentheil der Widerstand den wesentlichsten Einfluss. Vergrößerung der Capacität in einem Zweige wirkt ebenso wie eine Vergrößerung seines Widerstandes und lässt sich durch Verminderung des Widerstandes in diesem oder durch Vermehrung des Widerstandes im anderen Zweige compensiren, zum Theil wenigstens.

Wie ich vorhin bemerkte, schweigt das Telephon nicht, wenn die Hunderter die Zweige bilden. Es wurde aber der Ton auf ein Minimum reducirt, wenn der Widerstand auf der einen Seite des Verzweigungsstöpsels 100, auf der anderen 90 betrug. Die Differenz von 10 S.-E. entspricht also etwa dem Unterschied der Capacitäten der Zweige. Es sei übrigens besonders darauf hingewiesen, dass der Ton nie vollkommen ausgelöscht werden konnte, weshalb einige Unsicherheit in der Beurtheilung der Compensation bestehen blieb. Wenn ich nach Einstellung auf das Tonminimum auf der Seite der kleineren Widerstände den schon mehrfach erwähnten grossen cylindrischen Conductor anhängte und dadurch die Capacität dieses Zweiges vergrösserte, musste der Widerstand desselben um weitere 20 S.-E. verkleinert werden, sodass also auf der einen Seite die Widerstände $50 + 20$, oder $50 + 10 + 10 = 70$, auf der anderen Seite der Hunderter gezogen waren. Ich

machte natürlich auch die Gegenprobe und hängte den Conductor auf der Seite des Hunderters an; es mussten dann auf der anderen Seite 40 S.-E. zugeschaltet werden, und es fand sich thatsächlich das Tonminimum bei 100:110.

Gegen Aenderungen der Selbstinduction in den Zweigen war die langdrähtige Strombahn kaum in höherem Grade empfindlich, als das früher benutzte Drahtrechteck. Ich bemerke deshalb nur noch, dass die Tonintensität auch nicht annähernd auf ein Minimum reducirt werden konnte, wenn durch Einschaltung einer Drahtrolle das electrische Gleichgewicht der Zweige gestört war; weder durch Veränderung des Widerstandes noch mit Hülfe von angehängten Conductoren konnte das Gleichgewicht wiederhergestellt werden.

Es wird nicht unwichtig erscheinen, einen strengen Beweis dafür erbracht zu sehen, dass der Widerstand der Wege unabhängig von Capacität und Selbstinduction, die Fortpflanzung der electrischen Bewegung beeinflusst. Ist unsere Deutung richtig, so muss z. B. ein polarisationsfreier electrolytischer Widerstand in dem einen Zweige einem gleich grossen Rheostatenwiderstande wenigstens annähernd das Gleichgewicht halten. Das ist in der That der Fall.

Bei meinen Versuchen benutzte ich, um die Polarisation auszuschliessen, Wechselströme, indem ich den Unterbrechungsapparat mit der primären Wickelung eines kleinen du Bois'schen Inductionsapparates verband und das eine Ende der secundären Wickelung zur Erde ableitete, während das andere Ende desselben zu der zu untersuchenden Strombahn geführt wurde.

Diese bestand aus dem cylindrischen Flüssigkeitsgefäss mit platinirten Platinelectroden von 35 mm Durchmesser, dem Rheostaten, dem Telephon und einem kurzen Verbindungsdraht. Als Beispiel einer Beobachtung führe ich die folgende an: Bei 5 mm Abstand der Electroden wurde der Widerstand einer stark verdünnten Platinchloridlösung nach der Kohlrausch'schen Methode gemessen und zu 306,4 S.-E. bestimmt. Unmittelbar darauf wurde das Flüssigkeitsgefäss mit dem Rheostaten verbunden, an den Verbindungsdraht die Stromzuführung gelegt und der Kreis durch das Telephon geschlossen. Der Ton liess sich nicht vollständig aus-

löschen, erreichte aber ein Minimum, welches seine Intensität nicht merklich änderte, wenn der Rheostatenwiderstand zwischen 290 und 320 S.-E. variirt wurde.

Fassen wir nunmehr die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zusammen. Die Amplitude der electrischen Welle, welche in den Nebenkreis eintritt, ist von seiner Capacität unabhängig, so lange diese nicht sehr gross ist, da die Potentialänderungen an dem Punkte s , mit welchem er verbunden ist, wesentlich bestimmt werden durch die Potentialänderungen an dem Punkte n auf der anderen Seite der Unterbrechungsstelle im Hauptkreise, den wir zu einem Conductor von unendlich grosser Capacität, nämlich zur Erde, abgeleitet haben. Verbinden wir einen isolirt aufgestellten Conductor mit dem Punkte e , in welchem die electrische Bewegung auf den Nebenkreis übertragen wird, so vertheilt sich die Bewegung auf diesen und den Conductor im Verhältniss der Capacitäten. Ist also der Conductor gross genug, so kann die Hinzufügung desselben die auf den Kreis übergehende Bewegung soweit schwächen, dass sie unmerklich wird. Wenn er in der Nähe von e angehängt wird, entzieht er den Zweigen eines durch e symmetrisch getheilten Kreises nahezu gleich viel Electricität und kann immer noch die Bewegung im Kreise bis zur Unmerklichkeit abschwächen. Bei unserem durch das Telephon geschlossenen Drahtrechteck waren die Zweige, in welche wir die Strombahn durch den Conductor theilen konnten, überhaupt nicht in genügender Weise electrisch verschieden zu machen. Bei Einschaltung der Condensatoren blieben die beiden Hälften der Strombahn, nachdem wir sie electrisch gleich gemacht hatten, so lange gleich, als wir den Conductor zwischen dem Punkte e und den Condensatoren verschoben. Das electrische Gleichgewicht wurde aber gestört, wenn der Conductor zwischen einem Condensator und dem Telephon angehängt wurde.

Die Störung des Gleichgewichts durch Veränderung der Selbstinduction in einer Hälfte der Strombahn muss als eine Phasenverschiebung der Wellen gedeutet werden, da nur diese Annahme die Beobachtung erklärt, dass das Gleichgewicht nie durch Anhängen von Conductoren oder durch Widerstandsänderungen wiederhergestellt werden konnte.

Vergrößerung des Widerstandes in einem Zweige verringert die Intensität der Bewegung, welche von diesem Zweige her in das Telephon eintritt, geradeso, wie das Anhängen eines Conductors an einen Zweig die aus demselben auf das Telephon übergehende Welle schwächt. Dass wir dennoch nicht vollkommen eine Aenderung der Capacität durch eine Aenderung des Widerstandes compensiren konnten, scheint auf eine mehrfache Reflexion der Wellen von dem Conductor hinzudeuten.

Zu den Ergebnissen der Hertz'schen Untersuchungen bildet unsere Beobachtung, dass das Potentialgefälle auf dem Drahtkreise vom Widerstande abhängt, einen auffallenden Gegensatz. Ein solcher Gegensatz spricht sich aber auch schon in der Erscheinung aus, dass bei unseren Versuchen nicht, wie bei den Hertz'schen, eine Aenderung der Capacität durch Aenderung der Selbstinduction aufgewogen werden kann. Hr. Hertz fasste von vornherein und mit gutem Grunde die Schwingungen des Nebenkreises, welche er untersuchte, als Eigenschwingungen dieses Kreises auf. Er stellt sich vor, „dass die in e anlangende plötzliche Aenderung die Eigenschwingungen des Nebenkreises anrege, etwa wie der Schlag eines Hammers die Eigenschwingungen eines elastischen Stabes entstehen lässt.“¹⁾ Diese Eigenschwingungen aber werden wesentlich durch die Selbstinduction und die Capacität der Zweige bestimmt und sind vom Widerstand in hohem Grade unabhängig. Von der Selbstinduction hängt ausser der Schwingungsdauer der Eigenschwingungen noch die Dämpfung derselben ab. Sehen wir von der Dämpfung ab, so lässt sich eine Vergrößerung der Schwingungszahl zufolge einer Vergrößerung der Selbstinduction aufheben, indem man die Capacität des Leiters vermindert.

Bei unseren Versuchen finden wir einen wesentlich anderen Einfluss von Capacität und Selbstinduction, und der Widerstand der Zweige bestimmt den Verlauf der Schwingungen in auffallender Weise. Es deutet Alles darauf hin, dass wir die Schwingungen als erzwungene auffassen müssen. Wir werden uns also vorzustellen haben, dass die in e an-

1) H. Hertz, l. c. p. 427.

langende oscillatorische Bewegung in den Nebenkreis eintrete, ohne ihre Schwingungsdauer zu verändern, etwa wie die Bewegung einer Stimmgabel Schwingungen von der ihr eigenen Periode in einem weichen Faden hervorbringt, den wir an der Endfläche einer Zinke befestigt haben.

Verfolgen wir diese Analogie. Knüpft man an irgend einem Punkte des Fadens einen anderen Faden an, so wird ein Theil der Bewegungsenergie auf diesen übertragen, und hinter dem Befestigungspunkte wird die Amplitude der Wellen kleiner sein als vorhin. Wie dieser angeknüpfte Faden wirkt bei der electrischen Strombahn ein angehängter Conductor. Schalten wir an das Ende des Fadens einen Faden von anderem Material, so wird in diesem die Länge und Form der Wellen geändert. Ebenso wirkt bei der electrischen Leitung die Zufügung einer Drahtrolle mit erheblicher Selbstinduction. Die Schwächung der electrischen Wellen durch den Widerstand des Weges endlich ist analog einer Dämpfung der Wellen im Faden unter dem Einfluss einer Reibung.

Die bei unseren Versuchen auftretenden Erscheinungen sind in weitestem Maasse qualitativ unabhängig von der Periode der erregenden Schwingung, solange wir Schwingungszeiten von derselben Grössenordnung haben. Ich habe statt des oben beschriebenen Hauptkreises mit kleiner Selbstinduction andere Strombahnen angewendet, die grössere Drahtrollen enthielten, und die sämmtlichen Versuche mit offenen kleinen Inductionsspiralen wiederholt, da nach Allem, was wir darüber wissen, die Schwingungen, welche beim Oeffnen und Schliessen eines electromotorische Kräfte enthaltenden Drahtkreises entstehen, einen ähnlichen Verlauf haben werden, wie die electrischen Oscillationen solcher Inductionsrollen. Dabei habe ich die Schwingungszahl der Federn, welche in den Unterbrechungseinrichtungen benutzt wurden, in weiten Grenzen variirt, von 2 bis etwa 120 ganzen Schwingungen in der Secunde.

Inductionsrollen wurden in der Weise benutzt, dass das eine Ende derselben zur Erde abgeleitet, das andere mit dem Nebenkreise verbunden wurde. In die Ableitung zur Erde

wurde ein Condensator eingeschaltet, um die Intensität der Schwingungen schwächen zu können.

Bei all' diesen Abänderungen der Versuchsanordnung wurde der Charakter der Erscheinungen nicht geändert. Die Intensität der Schwingungen darf natürlich eine gewisse Grenze nicht übersteigen, wenn der Ton des Telephons bei electrischer Gleichheit der Zweige des Nebenkreises verschwinden oder auf ein charakteristisches Minimum gebracht werden soll. Andererseits scheint die Intensität der Bewegung, welche wir aus unserem zuerst beschriebenen Hauptkreise erhalten konnten, die untere Grenze zu bilden, unterhalb welcher die Versuche nicht mehr mit genügendem Erfolge angestellt werden können.

§ 8. Inductionswirkungen ungeschlossener Strombahnen.

Der periodische Strom, welcher beim Schliessen und Unterbrechen des Hauptstromkreises in einem Draht auftritt, der nur mit einem Ende an diesen angehängt wird, ist stark genug, um in benachbarten Strombahnen Inductionswirkungen hervorzubringen, wenn die Umstände günstig sind.

Zu den Versuchen über die Induction ungeschlossener Strombahnen, welchen ich mich jetzt zuwende, benutzte ich vorzugsweise eine Inductionsrolle mit bifilarer Wickelung, welche zu Widerstandsmessungen construiert wurde.¹⁾ Dieser „Differential-Inductor“ besteht aus einem 0,7 mm dicken primären Kupferdraht, der auf einen massiven Eisenkern von 10 mm Dicke in vier Lagen von durchschnittlich 105 Windungen gewickelt ist, und zwei miteinander darüber gewickelten gleichen dünnen Kupferdrähten von 0,15 mm Durchmesser, welche insgesamt 26 Lagen und etwa 10 380 Umwindungen bilden. Die secundäre Wickelung ist aus doppelt mit Seide besponnenem, vorzüglich isolirtem Draht aus der Fabrik von J. Obermayer in Nürnberg hergestellt. Der Widerstand der beiden Drahthälften ist 229,45 resp. 229,50 S.-E., während die primäre Wickelung einen Widerstand von 1,73 S.-E. hat.

1) A. Elsas, Wied. Ann. 35. p. 828. 1889.

In der Figur 4 bedeuten a und e Anfang und Ende des primären Drahtes dieses Differentialapparates; $a_1 e_1$ und $a_2 e_2$ bezeichnen entsprechend Anfang und Ende des ersten resp. des zweiten Drahtes der bifilaren Wickelung. Zunächst sei die primäre Spirale durch den Draht es an den Hauptstromkreis angehängt und die Inductionsspirale $a_1 e_1$ durch das Telephon T geschlossen. Wir haben damit die günstigste Bedingung für das Merklichwerden der Wirkung hergestellt und beobachten dementsprechend einen Ton von erheblicher Intensität.

Die Inductionswirkung lässt sich aber auch dann noch constatiren, wenn man das eine Ende des Telephondrahtes von der Spirale trennt, also etwa die Verbindung bei e_1 aufhebt, sodass die offene Strombahn ae auf die ebenfalls offene Strombahn $a_1 e_1$ wirkt.

Der Ton ist dabei freilich nur schwach; er kann verstärkt werden, indem man das freie Ende des Telephondrahtes mit der Hand fasst und es dadurch zur Erde ableitet. Ebenso erhielt ich eine Verstärkung des Tones durch Steigerung des Stromes im primären Draht, wenn ich den Napf n des Unterbrechers (und damit den einen Pol des Elements E) mit dem grossen cylindrischen Conductor einer Electrisirmaschine verband, und einen ziemlich starken Ton, wenn n durch metallische Verbindung mit einer Gasleitung an Erde gelegt wurde.

Es wurde natürlich bei allen Versuchen dafür gesorgt, dass von dem Hauptstromkreise keine directe Induction weder auf die Drahtwindungen $a_1 e_1$, noch auf das Telephon stattfinden konnte; auch wurde durch möglichst lange Zuleitungsdrähte zum Telephon eine Induction der Spirale ae auf dieses unmerklich gemacht.

Mit Hülfe des zweiten Inductionsdrahtes, $a_2 e_2$, lässt sich zeigen, dass die Enden der ungeschlossenen inducirten Strombahn sich jederzeit auf entgegengesetzt gleichem Potential befinden.

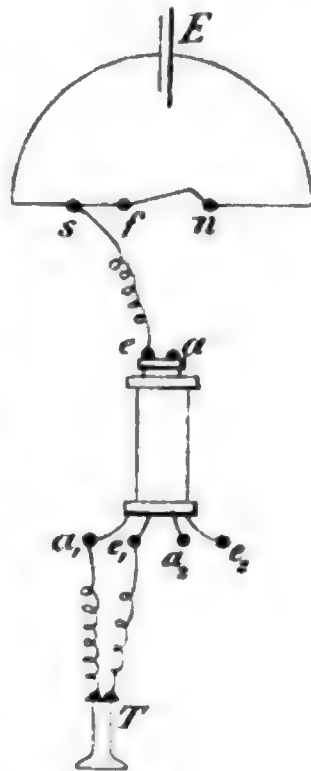


Fig. 4.

Man schalte das Telephon zwischen a_1 und a_2 oder zwischen e_1 und e_2 ein. Dann sind die Enden des Telephons an zwei Punkte von gleichem Potential angelegt; es gehen durch das Telephon zwei gleiche Stromwellen in entgegengesetzter Richtung, und zufolge ihrer Interferenz erlischt der Ton. Verbindet man hingegen das Telephon mit a_1 und e_2 oder mit a_2 und e_1 , also mit dem Anfang des einen und dem Ende des anderen Drahtes, so ist das Telephon an Punkte von entgegengesetzt gleichem Potential angelegt; es wird von einem kräftigen Strom durchflossen und tönt dementsprechend.

Die bifilare Wickelung des Inductionsapparats ermöglicht ferner den Nachweis, dass der electriche Strom, welcher aus dem Hauptstromkreis auf einen angehängten Draht übertragen wird, Polarität zeigt. Der Strom, welcher erhalten wird, wenn der secundäre Leiter zwischen der Unterbrechungsstelle und dem positiven Pol des Elements angeschlossen wird, ist demjenigen electriche entgegengesetzt, der auftritt, wenn der Ableitungspunkt auf der Seite des negativen Pols liegt.

Um diesen Nachweis zu führen, legen wir die beiden gleichen Spiralen $a_1 e_1$ und $a_2 e_2$ an die Pole des Elements E an; sie dürfen dann keine Induction nach aussen ausüben.

Figur 5 zeigt die Versuchsanordnung; die Klemmen a_1 und a_2 sind mit den Punkten n und s des Hauptstromkreises, die Enden a und e der unteren Wickelung durch das Telephon miteinander verbunden. Das Telephon schweigt vollkommen, während es deutlich tönt, wenn man eine der Klemmen a_1 oder a_2 öffnet.

Fliessen die beiden Stromwellen also von zwei Punkten entgegengesetzten Potentials in gleicher Richtung durch die angehängten offenen Spiralen, so heben ihre Inductionswirkungen nach aussen sich auf. Lässt man sie aber in den beiden gleichen Spiralen in entgegengesetzter Richtung

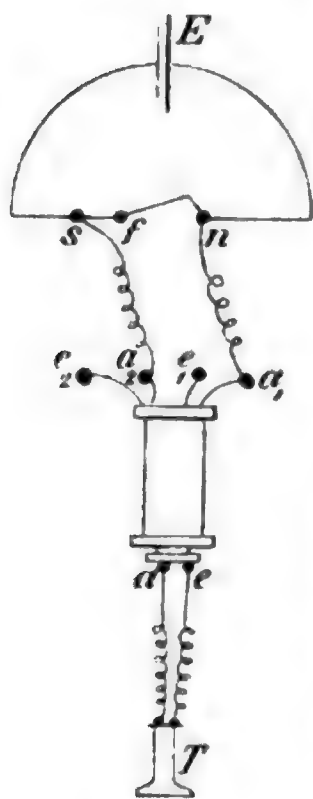


Fig. 5.

fiessen, indem man die Klemmen a_1 und e_2 (oder a_2 und e_1) mit n und s verbindet, so summiren sich ihre Inductionswirkungen und sie verhalten sich wie electrisch gleiche Ströme, die einander parallel laufen. Dementsprechend gibt das Telephon einen intensiven Ton, der bei meiner Versuchseinrichtung so stark ist, dass man ihn auf einige Entfernung hören kann, wenn man das Telephon auf den Tisch legt.

Ich glaube die Darstellung abschliessen zu dürfen, ohne die Versuche und ihre Ergebnisse ausführlicher, als es geschehen ist, zu commentiren. Dagegen erlaube ich mir nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass ich mich nicht auf die Benutzung der oben beschriebenen Apparate beschränkt, sondern sowohl Unterbrechungsapparate mit grösserer Schwingungszahl (bis zu etwa 120 ganzen Schwingungen in der Secunde), als auch Spiralen von den verschiedensten Dimensionen angewendet habe. Den langsam schwingenden Unterbrechungsvorrichtungen gebe ich stets den Vorzug, weil bei schwachen Telephontönen in mittleren Höhenlagen der Beobachter ein sehr scharfes Gehör haben muss, besonders wenn der Ton eine matte Klangfarbe besitzt.

Marburg, im August 1890.

XII. *Eine Studie über electricische Resonanzerscheinungen; von Ernst Lecher.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien. Mathem.-naturw. Cl.; Bd. 99. Abth. IIa. vom 24. April 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die folgende Abhandlung enthält die Beschreibung und Untersuchung einer neuen Methode, electricische Wellen in Drähten mit Hülfe der von Hertz studirten Resonanz zu beobachten und zu messen. Die Arbeit liegt ganz im Bereiche jenes ausgedehnten Gebietes, welches vor dem Auftreten von Hertz kaum zugänglich erschien. Stets habe ich die Beobachtungen von Hertz bestätigt gefunden; in einem wichtigen Punkte jedoch erhielt ich ein anderes Resultat: ich fand nämlich für die Geschwindigkeit der Electricität in Drähten, für welche Hertz 200,000 km/s angibt, fast genau den Werth der Lichtgeschwindigkeit, wie dies ja auch die Maxwell'sche und alle sonstigen Theorien fordern. Warum mein Resultat von dem Hertz'schen differirt, kann ich nicht angeben. Eine mögliche Fehlerquelle bei Hertz, welche ich zuerst zur Erklärung dieser Abweichung heranziehen wollte, erwies sich bei näherem Studium als zu klein. Da aber meine Methode sehr einfach und übersichtlich und dabei ungemein leicht (ja sogar in Form eines Vorlesungsversuches) ausführbar ist, halte ich meinen Werth nicht nur theoretisch, sondern auch experimentell für den wahrscheinlicheren.

Der Versuch in seiner einfachsten Form.

A und A' sind quadratische Blechplatten von 40 cm Kantenlänge; sie sind mittelst eines 100 cm langen Drahtstückes verbunden, das in der Mitte durchschnitten ist und daselbst in F zwei Messingkugeln von ca. 3 cm Durchmesser enthält (in Fig. 1 ist nur der Querschnitt der quadratischen Platten gezeichnet). Die beiden Messingkugeln haben einen Abstand von ca. 0,75 cm voneinander und stehen mittelst eines dünnen Drahtes in Verbindung mit den Polen eines

sehr kräftigen Inductoriums, dessen Rolle eine Länge von 35 cm und einen Durchmesser von 18 cm hatte; dasselbe wurde durch vier

kräftige Accumulatoren, in einigen Fällen auch durch eine Dynamomaschine gespeist. Zur Stromunterbrechung diente ein

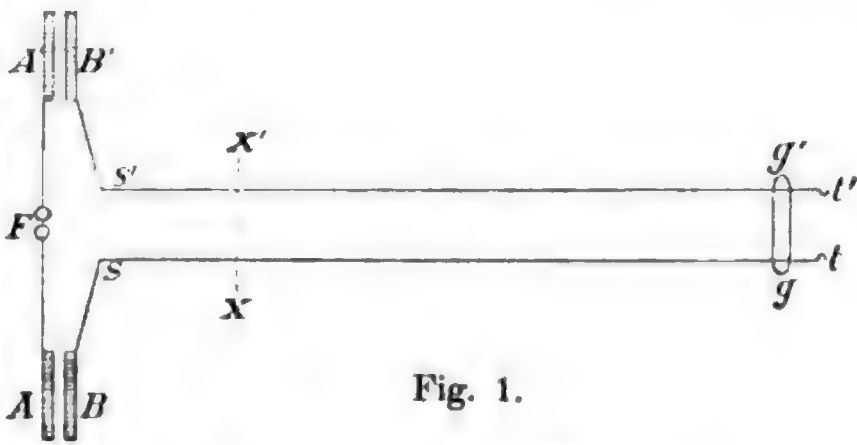


Fig. 1.

Foucault'scher Quecksilberinterruptor. Den Platten A und A' gegenüber stehen zwei gleichgrosse Platten B und B' in einer Entfernung von etwa 4 cm. Von diesen Platten B, B' führen zwei Drähte gegen s und s' und von da parallel bis t und t' . Der Abstand der parallelen Drähte voneinander (s bis s') sei 10–50 cm; die Länge st ($s't'$) hingegen muss mindestens 400 cm betragen. Der Durchmesser dieser parallelen Drähte betrug hier und bei allen Versuchen dieser Publication 1 mm. Für diesen ersten Versuch nehmen wir an, die Länge sei etwa 600 cm (in der Figur zu kurz gezeichnet), die Entfernung der parallelen Drähte voneinander 30 cm. An den Enden der parallelen Drähte (t und t') ist je eine Schnur befestigt, welche in der Verlängerung der Drähte noch etwa 100 cm weiter führt und ein leichtes und bequemes Spannen derselben ermöglicht.

Dieser Theil meiner Anordnung ist jener ähnlich, welche in der schönen Arbeit von Hertz¹⁾ angegeben ist und welche auch bei den Versuchen von Sarasin und De la Rive²⁾ in Verwendung kam.

Ueber die Drahtenden t und t' lege ich nun eine ausgepumpte Glasröhre ohne Electroden gg' , am besten mit Stickstoff und einer Spur Terpentindampf gefüllt; diese Glasröhre beginnt infolge der electrischen Schwingungen in den Drähten zu leuchten.

1) Hertz, Wied. Ann. 34. p. 551. 1888.

2) Sarasin u. De la Rive, Arch. des sciences phys. et natur. Genève. 23. p. 113. 1890.

Legt man jetzt, während die Röhre hell leuchtet, einen Drahtbügel über die parallelen Drähte, so wird er dieselben metallisch miteinander verbinden (die Richtung des Drahtbügels ist senkrecht zur Richtung der Drähte und durch die punktirte Linie xx' in Fig. 1 angedeutet); dann verschwindet momentan das Licht der Röhre. Verschiebt man nun den Querbügel xx' längs der Drähte, so kommt man an gewisse, merkwürdig scharf definirte Stellen, wo die Röhre plötzlich wieder aufleuchtet.¹⁾ Die Aufsuchung dieser Stellen und der die Lage dieser Stellen bedingenden Umstände bildet den Hauptinhalt dieser Arbeit.

Bei obiger Länge der Drähte von etwa 600 cm und einer gegenseitigen Entfernung von ca. 30 cm liegt die Stelle, an welcher beim Gleiten des Verbindungsbügels längs der parallelen Drähte die Röhre am Ende plötzlich aufleuchtet, ungefähr 100 cm von s und s' entfernt, also ungefähr in jener Gegend, welche in Fig. 1 mit x und x' bezeichnet ist,

Warum leuchtet die Röhre gerade nur bei Ueberbrückung dieser Stelle?

Die erste Idee bei Beantwortung dieser Frage scheint die, dass man in den Punkten x und x' Schwingungsbäuche der electrischen Schwingungen habe. Die Schwingung in dem Drahtstücke Bst stellt sich jedenfalls so her, dass am Ende t abwechselnd grosse Potentialschwankungen vor sich gehen; es würde dies in einer akustischen Analogie dem geschlossenen Ende einer Pfeife entsprechen. Die Electricität — Luft — drängt gegen dieses Ende hin und von demselben wieder weg, sodass wir an dieser Stelle das haben, was man bei einer akustischen Bewegung den Knotenpunkt nennt. Da wir auch in der Platte B solche abwechselnde Verdichtungen und Verdünnungen haben, so wäre wohl die Idee am nächsten liegend, dass, während die electrische Strömung zwischen B und t hin und her schwingt, in der Mitte sich

1) Statt der Glasröhre liesse sich auch in ganz analoger Weise ein Funken verwenden, welchen man zwischen t und t' durch Einschaltung eines Funkenmikrometers erhält; die Messungen scheinen aber genauer, wenn ein Ausgleich der Potentiale durch den leitenden Funken vermieden wird. Eine in einigen Punkten ähnliche Anordnung hat J. J. Thomson angegeben. Proc. of Roy. Soc. of Lond. 46. p. 11. 1889.

irgendwo eine Stelle befinden muss, wo das Potential während der Strömung stets Null ist; es entspricht dies dem Schwingungsbauch einer Pfeife, wo die Luft ohne jede Verdichtung und Verdünnung hin und her pendelt. In dem zweiten Drahte $B's't'$ ist das Zeichen des Potentials, ebenso wie das der Bewegung, stets das entgegengesetzte. Wenn ich daher die (electrische) Mitte der beiden Drähte miteinander verbinde, so würde nach dieser Auffassung im Querbügel keine Bewegung stattfinden und derselbe daher gerade an dieser Stelle die electrische Erscheinung nicht stören, sodass am Ende, in der Nähe der Röhre, heftige Potentialschwingungen stattfinden, welche die Röhre zum Leuchten bringen.

Diese — wiewohl die zunächst liegende — Erklärung gibt aber das Wesen des Versuches nicht vollständig. Wir haben es vielmehr mit einer Resonanzerscheinung zu thun. Wenn ich den Querbügel über xx' lege, so stellt sich zunächst eine Hauptschwingung her, welche, von B ausgehend, über $sxx's'$ nach B' geht. Schon das Ohr erkennt am Knattern des Funkens die Aenderung der Hauptschwingung. Diese erste Schwingung erzeugt durch Induction eine zweite Schwingung, welche in xx' erregt wird und sich von t' über $x'x$ nach t fortpflanzt. Dass diese Auffassung die richtige ist, wird aus vielen Beispielen der späteren Messungen hervorgehen, doch will ich gleich hier einige diesbezügliche Versuche angeben.

Der Verbindungsdraht xx' muss eine bestimmte Länge haben; sagen wir, den obigen Dimensionen entsprechend, 42 cm. (Fig. 2 gibt den Querbügel mit seinem Holzgriffe in $\frac{1}{10}$ seiner natürlichen Grösse wieder.) Nimmt man als Querbügel einen langen Draht, so rückt xx' je nach Umständen von oder gegen ss' . Die Hauptschwingung habe zuerst die Drahtlänge R zur Verfügung, plus der Brücke, die wir ihrer Kürze wegen vernachlässigen wollen; die resonirenden Wellenlängen hätten eine kleinere Länge r . Hat nun die Brücke eine grössere Länge l , so wird das frühere Verhältniss $R:r$ in $(R+l):(r+l)$ ver-rückt, daher die Verschiebung von xx' .



Fig. 2.

Ueberdies aber ist die ganze Erscheinung bei Ueberbrückung der parallelen Drähte mittelst eines langen Verbindungsstückes viel weniger ausgeprägt als früher. Eine luftleere Röhre hat nämlich das Unangenehme, dass sie den kleinsten electrischen Kräften gegenüber reagirt, und da jetzt die Strecke xx' , wo die Induction stattfindet, viel grösser ist als früher, ist auch die Resonanz eine viel stärkere, sodass auch bei einer minder guten Uebereinstimmung der beiden Schwingungen noch immer hinlänglich Energie zur Erregung der Lichterscheinung da ist. Die Röhre bleibt immer hell. Macht man umgekehrt den Drahtbügel sehr klein, bringt man die beiden Drähte etwa gar durch Zusammenbiegen an der entsprechenden Stelle xx' zur thatsächlichen Berührung, so leuchtet die Röhre gar nicht mehr. Die Strecke xx' , durch deren Induction die Energie für den ungeschlossenen Kreis $txx't'$ geliefert wird, ist jetzt zu klein, und auch hierdurch wird die Erscheinung, und zwar im entgegengesetzten Sinne wie früher, wo der Querbügel zu lang war, gestört. Die Röhre bleibt immer dunkel.

Ein weiterer Beweis dafür, dass wir es hier mit einer Resonanzbewegung zu thun haben, dürfte folgender sein:

Ich mache den Querbügel so, dass er aus zwei voneinander isolirten parallelen Drähten besteht, bringe ihn genau an die Stelle xx' , wo die Röhre hell aufleuchtet, löthe

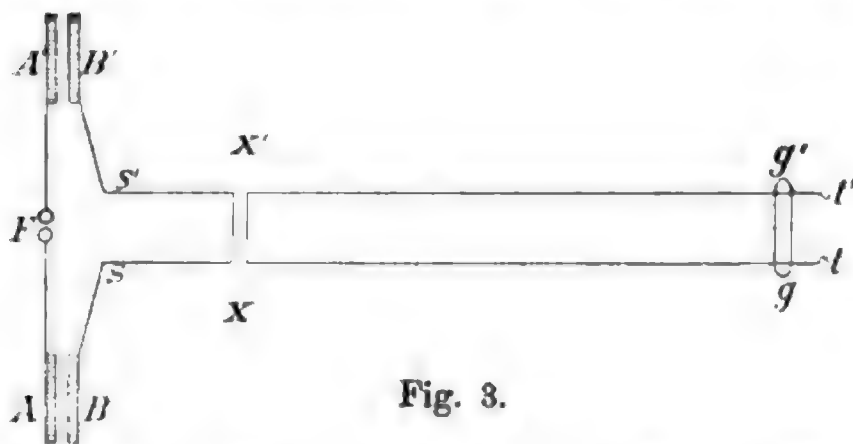


Fig. 3.

ihn an dieser Stelle fest und spalte jetzt durch Durchschneiden der Hauptdrähte den Bügel xx' der ganzen Länge nach entzwei.

Nun haben wir den ersten Stromkreis $Bsxx's'B'$ metallisch geschlossen und daneben, von ersterem vollständig isolirt, den secundären Leiter $txx't'$. Nach dieser Längsspaltung von xx' leuchtet die Röhre ganz so wie früher (Fig. 3).

Es seien nun die Drähte genau so wie früher gespannt, ein einfacher Drahtbügel von passender Länge quer über-

gelegt und so lange hin- und hergeschoben, bis die Röhre am Ende hell aufleuchtet. Wollen wir nun der Gründlichkeit wegen den Beweis dafür erbringen, dass die Röhre auch für die kleinsten Potentialschwingungen anspricht, so können wir die Röhre fast bis zu xx' verschieben, ohne dass ihr Licht sich irgendwie verändert.

Der Bügel sei in seiner richtigen Lage xx' , die Röhre liege irgendwo in der Mitte zwischen xx' und tt' , und ich schneide jetzt von den Drahtenden je etwa 100 cm weg. Dadurch wird der secundäre Kreis verkleinert, die Resonanz hört momentan auf: die Röhre ist dunkel. Schiebe ich jetzt aber den Bügel xx' gegen ss' , so verkleinere ich zu gleicher Zeit die primäre Schwingung und vergrößere die secundäre, und wenn ich xx' etwa 50 cm zurückgeschoben, findet wieder Resonanz statt: die Röhre leuchtet von Neuem auf. Dieser Versuch und der sofort zu beschreibende sind besonders für Vorlesungszwecke sehr geeignet.

Es sei nun wieder der Bügel an der richtigen Stelle und die Röhre leuchte. Wenn ich jetzt über die beiden Drahtenden tt' je ein Stanniolblatt lege, so wird durch Einführung dieser Capacität am Ende die Schwingungsdauer eine langsamere, die Röhre hört momentan zu leuchten auf, und ich muss mit dem Bügel xx' gegen tt' rücken, um sie wieder hell leuchten zu machen. Dagegen kann man den Bügel, den Schwingungsbauch, berühren oder eine Capacität an denselben hängen, ohne die Erscheinung zu stören; wenn ich aber an einer anderen Stelle die Leitung berühre, erlischt das Licht sofort.

Man sieht aus diesem einfachen Versuche schon, dass diese Methode geeignet ist, Capacitäten (und Dielectricitätsconstanten) bei so raschen Schwingungen zu vergleichen, und dass man auch die Aequivalenz der Selbstpotentiale und der Capacitäten in der bekannten Formel für die Schwingungsdauer electrischer Oscillationen prüfen kann.

Ein Nachweis dafür, dass man es hier wirklich mit electrischen Oscillationen zu thun hat, kann in derselben Weise erbracht werden, wie dies Hertz gethan. Zieht man die Kugeln des Hauptfunken soweit auseinander, dass die Oscillationen in dem Hauptfunken aufhören — man kann

die Kugeln auch soweit voneinander ziehen, dass gar kein Funke mehr überspringt — so bleibt die Röhre immer dunkel, wiewohl jetzt an den Drahtenden die volle Spannung des Ruhmkorff. ungeschmälert zur Geltung kommt.

Beschreibung einiger wichtiger Nebenumstände.

Um meine Methode vollständig zu beschreiben, möchte ich in diesem Abschnitte einige Nebenumstände besonders erwähnen, welche für das Gelingen der Versuche wichtig sind.

Statt der eingangs geschilderten Röhre kann man auch eine Geissler'sche Röhre über die Enden t und t' legen.¹⁾

1) Die Verwendung Geissler'scher Röhren bei den Hertz'schen Versuchen hat zuerst Dragoumis (Nat. 39. p. 548. 1889) angegeben. Ich habe gleichfalls die meisten der Hertz'schen Versuche in ähnlicher Weise, wie es Dragoumis beschreibt, mit Hülfe von Geissler'schen Röhren in der Festversammlung der chemisch-physikalischen Gesellschaft am 12. December 1889 in Wien gezeigt, wobei ich mich jedoch, um durch Ableiten der Electricität nicht gestört zu sein, zum grössten Theile solcher Röhren bediente, welche keine Electroden besaßen. Dass solche Röhren durch electriche Induction ins Leuchten kommen können, ist ja eine längst bekannte Thatsache, als neu entdeckt erst jüngsthin von Hrn. James Moser (Wien. Ber. 99. p. 5. 1890). Dieses Leuchten entsteht, wie schon Worthington (Phil. Mag. (5) 19. p. 218. 1885. muthmaasst, wohl durch keinerlei Strom, es entspricht vielmehr dem Hin- und Herschwanken der Induction in der Röhre.

Nur in einem Falle haben mir bei Nachmachung der Hertz'schen Versuche die Geissler'schen Röhren den Dienst versagt. Ich wollte bei dem bekannten Versuche mit dem parabolischen Hohlspiegel das kleine Fünkchen hinter dem zweiten Spiegel einem grösseren Zuschauerkreis sichtbar machen und habe es zunächst mit verschiedenen Electroden probirt, wobei ich die besten Resultate erhielt, wenn ich das Fünkchen zwischen einer Quecksilberkuppe und einer Kupferspitze überspringen liess. Noch schöner ist der Funke zwischen Quecksilber und Zink, nur tritt da leider nur gar zu leicht ein kräftiges Amalgamiren und Abbrechen der Spitze ein. Wenn ich nun die Luft um das kleine Fünkchen, welches zwischen Quecksilber und Kupfer übersprang, durch Auspumpen entfernte, änderte das Fünkchen weder Helligkeit, noch Gestalt, sodass sich mit freiem Auge nicht einmal entscheiden liess, ob die Entladung im luftleeren Raume oder unter gewöhnlichem Atmosphärendruck vor sich ging.

Auch möchte ich noch erwähnen, dass besonders bei nahen Distanzen manche der Funken, wie sie Hertz bei seinen Versuchen in secundären Leitern erzeugt, Knallgas zur Explosion bringen, durch welches Mittel man gleichfalls das Vorhandensein des Fünkchens einem grösseren Auditorium bemerkbar machen kann.

Dies wurde jedoch vorsichtig so eingerichtet, dass die Electroden der Geissler'schen Röhre nicht nur mit den Drahtenden t und t' in keinerlei metallische Verbindung traten, sie waren vielmehr immer noch einige Centimeter von denselben entfernt. Es soll nämlich durch das Ueberlegen der Geissler'schen Röhre oder der früher erwähnten Glasröhre keinerlei electrische Strömung zwischen den beiden Drähten vermittelt werden. Unter einer grösseren Anzahl Geissler'scher Röhren, die je nach Inhalt und Druck verschieden wirken, wird man immer einige passende herausfinden können. Die ausgepumpte Röhre, welche ich verwendete, brauchte ich nicht einmal mit den Drähten in Berührung zu bringen; selbst in 10 cm Entfernung leuchtete sie noch, sowie electrische Oscillationen in den Drähten stattfanden. (Bei directer Induction durch die primäre Schwingung konnte ich bis auf 1 m Entfernung gehen.) So konnte ich mich leicht davon überzeugen, dass beim directen Ueberlegen der Röhre die Schwingungsbäuche an derselben Stelle liegen, wie wenn die Röhre die Drähte gar nicht berührt, dass wir somit wirklich einen Indicator für die electrischen Oscillationen haben, ohne dass dieselben dadurch merklich gestört wurden.

Bei Vorlesungsexperimenten jedoch, wo es sich in erster Linie um ein brillantes Leuchten handelt oder bei sehr grossen Drahtlängen, wo die Schwingung schon sehr schwach ist, empfiehlt es sich, an jener Stelle der luftleeren Röhre, wo dieselbe an den Drähten anliegt, je einen kleinen Draht-ring oder einen Stanniolstreifen nach Art der Gassiot'schen Röhren herumzubiegen. Ja, selbst ein directes Einschalten der Geissler'schen Röhre ändert die Lage der Wellen nur wenig.

Was den Hauptcondensator AB und $A'B'$ betrifft, so ist auch dessen Beschaffenheit an einige Bedingungen geknüpft. Seine Capacität soll möglichst gross sein, damit die Schwingungen in den Drähten kräftig ausfallen. Macht man aber diese Capacität zu gross, so hört die ganze Erscheinung auf. Wir werden in späteren Messungen einige Mal Gelegenheit haben, zu sehen, dass die Capacität des Condensators bei gewissen Drahtlängen einen Maximalwerth nicht übersteigen darf, dass somit wirklich, wie dies ja die Theorie auch for-

dert, dann ein Oscilliren der Electricität aufhört. Bei einer Vergrösserung des Condensators wird die Erscheinung immer verschwommener und capriciöser, die sonst gleichförmig leuchtende Röhre leuchtet nur alle paar Secunden einmal auf, um schliesslich ganz dunkel zu bleiben, sodass man es nicht mit einem plötzlichen Versagen, sondern mit einem immer Undeutlicherwerden des Phänomens zu thun hat.

Ferner habe ich der Bequemlichkeit wegen versucht, den Luftcondensator durch einen an Capacität gleich grossen, aber räumlich kleineren Glascondensator zu ersetzen. Hier tritt ein anderer Uebelstand störend hervor: die Dichtigkeit der Electricität wird eine zu grosse. Ich habe ein Glas von 22 mm Dicke verwendet und darüber entsprechend grosse Stanniolscheiben geklebt, das Ganze überdies in Paraffin oder in Schellack gebettet, und trotzdem war die Ausstrahlung der Electricität am Rande der Scheibe eine so grosse dass man die Lichterscheinung durch das Paraffin sah.

Um das lästige Aufpoliren der Kugeln, zwischen welchen der Funken überspringt, zu vermeiden, habe ich diese Kugeln excentrisch gestellt, sodass beim Drehen der Electroden um die Längsaxe ohne Aenderung der Funkendistanz stets neue Partien der Kugeln in die Funkenbahn kamen. Die Länge des Funkens ist von keinerlei Einfluss, solange er nicht zu gross oder zu klein wird, in welch' ersterem Falle die Oscillation ganz aufhört, in letzterem aber die Potentialschwankung eine zu kleine wird.

Des Ferneren fand ich, dass die Lage der Schwingungsbäuche abhängig ist von der Entfernung, in welcher die beiden parallelen Drähte voneinander gespannt sind. Hingegen konnte ich einen Einfluss der umliegenden Gegenstände, der Wände, Gasarme etc. auf die Schwingungsdauer kaum beobachten. Gleichwohl habe ich es vermieden, den Platz eventueller grösserer Leiter in der Nähe der Drähte während der Versuchsdauer zu verändern.

Weiter zeigte sich, dass bei Versuchsreihen, welche miteinander zu vergleichen sind, der Zuleitungsdraht vom Inductorium her der primären Schwingung stets an der nämlichen Stelle zugeführt werden muss; es ist somit nicht gleichgültig, ob die Zuleitung mehr in der Nähe der Elec-

troden, in der Mitte der Leitung oder am Condensator endet. Auch die Gestalt des Zuleitungsdrahtes ist von Einfluss auf die Lage der Schwingungsbäuche. Jedenfalls schwingt der Zuleitungsdraht mehr oder weniger mit. Ich will die betreffenden Messungen hier nicht mittheilen, da einige Schlüsse, welche ich im Laufe der Arbeit experimentell ziehen werde, diese Behauptung erhärten.

Nachdem alle diese Bedingungen ausprobiert waren, schritt ich zu folgender Anordnung.

Wellenlänge in verschieden langen Drähten.

Fig. 4 gibt die Anordnung der Versuche. Die primäre Schwingung findet zwischen den vertical stehenden Platten A und A' (Quadrate mit 40 cm Seitenlänge) durch den Funken F statt. Die Entfernung von A bis A' ist 66 cm. Von A und A' je 6 cm entfernt stehen die secundären Platten B und B' ; es ist zwischen den Platten A und B

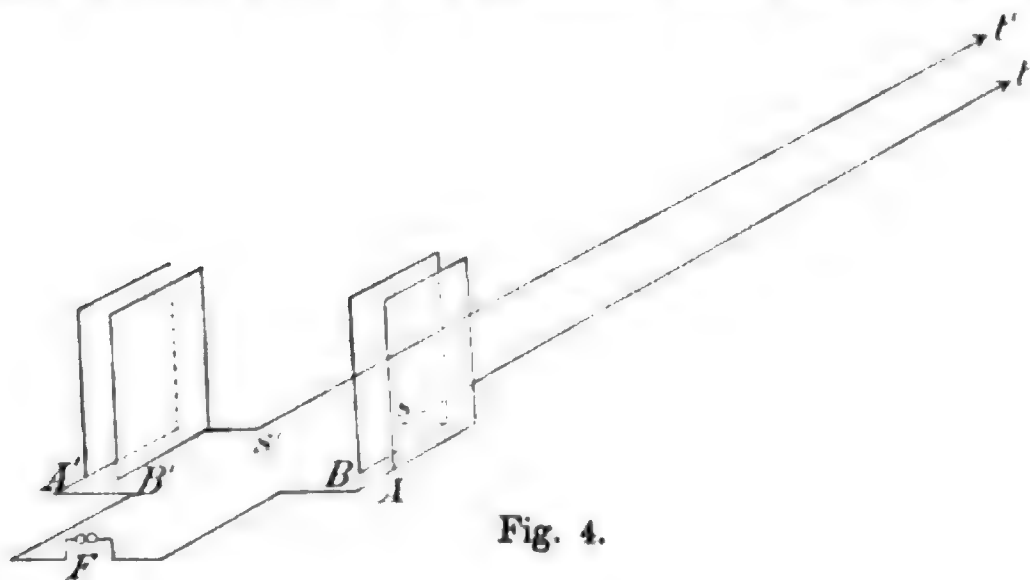


Fig. 4.

überdies noch je ein dünnes Paraffinpapier eingeschoben (in der Fig. 4 nicht gezeichnet), um jedes Ueberströmen der Electricität unmöglich zu machen. Die Drahtlänge von der Ecke der Platte B bis zu s beträgt 10 cm, die Strombahn von A bis F 100 cm.

Die Zuleitung der Electricität geschieht unmittelbar neben den Kugeln. Bei den nun zu schildernden Versuchen blieb der ganze Theil der beschriebenen Anordnung unverändert stehen, während von s und s' an ($ss' = 31$ cm) die beiden Drähte in horizontaler Richtung parallel weggeführt

wurden und die Länge dieser Drähte (st und $s't'$) von 300 bis 3500 cm variirt werden konnte. Dann wird die in Fig. 2 gezeichnete Brücke (Stromlänge = 42 cm) verschoben und jene Stelle, wo die Röhre am Ende der Drähte aufleuchtete, notirt.

Folgende Tabelle enthält einen Theil dieser Beobachtungen, und zwar beschränke ich mich auf eine Länge von 2000 cm, da die Resultate der grösseren Distanzen mir nichts wesentlich Neues zu geben und auch weniger genau zu sein scheinen.

Länge des Drahtes in cm	Entfernung der Bäuche von ss' in cm					
247	—	—	—	—	—	—
348	33	—	—	—	—	—
451	73 <i>g</i>	—	—	—	—	—
648	113 <i>g</i>	477 <i>s</i>	—	—	—	—
870	243 <i>gg</i>	591 <i>s</i>	712 <i>ss</i>	—	—	—
1062	34	329 <i>g</i>	733	892 <i>s</i>	—	—
1270	77	435	890	1036	1270	—
1435	0	99	591	803 <i>ss</i>	1006	1166
1632	22	145	631	1151	1232	—
1801	40	174	756	1293	1469	1562
1956	58	197	758	821	1385	1588

u. s. w.

Ein neben den Zahlen für die Schwingungsbäuche stehendes *g* bedeutet, dass die Erscheinung deutlich erscheint, das Licht der Röhre hell ist; *gg* bedeutet sehr gut, *s* schlecht, *ss* sehr schlecht.

Diese Zahlen scheinen besonders bei weiteren Distanzen ganz willkürlich über die Drahtlängen zerstreut zu liegen. Folgender Versuch gibt eine Erklärung hierfür.

Verschieben wir, während der erste Drahtbügel an seiner Stelle bleibt, einen zweiten gleich grossen Querbügel längs der Drähte, so finden wir neuerlich Stellen, wo die Röhre aufleuchtet, immer aber nur an solchen Orten, wo bereits der erste Versuch mit dem einen Drahtbügel allein einen Schwingungsbauch angezeigt. Liegen diese zwei Bügel an ihrer richtigen Stelle, so kann man auch noch einen

dritten aufsetzen, u. s. f. Die Zahlen, welche in obiger Tabelle einmal, resp. zweimal unterstrichen sind, zeigen an, dass sie in dieser Weise zusammengehören.

Legen wir z. B. bei der Drahtlänge 1632 einen Bügel aber 22, so leuchtet die Röhre. Wir lassen den Bügel ruhig liegen und nehmen nun einen zweiten, und wenn wir diesen verschieben, leuchtet die Röhre bei 631 oder bei 1232, nicht aber bei 145, 1151 oder an sonstigen Stellen. Legen wir diesen zweiten Bügel jetzt (der erste bleibt auf 22) auf 631 und suchen den Draht mit einem dritten Bügel ab, so müssen wir genau auf 1232 gehen, damit die Röhre wieder leuchte.

Ebenso können wir andererseits bei der gleichen Drahtlänge von 1632 auch in ähnlicher Weise 145 und 1151 gleichzeitig überbrücken.

Es gehören also bei dieser Drahtlänge von den fünf Knotenpunkten zusammen 22, 631 und 1232, welche gleichzeitig überbrückt zusammen leuchten, oder aber 145 und 1151.

Diese Versuche machen eine ohnehin naheliegende Erklärung selbstverständlich. Die Electricität in einem Drahte von bestimmter grösserer Länge schwingt ähnlich wie die Luft in einer Pfeife. Denken wir uns eine lange Röhre mit Luft gefüllt und am Anfange der Röhre eine Vorrichtung ähnlich der einer Zungenpfeife. Eine kurze Strecke hinter dieser Pfeife sei die Röhre durch eine in der Längsrichtung verschiebbare, ziemlich starre Quermembran geschlossen. Die Schwingungsdauer der Pfeifenzunge bestimme die Tonhöhe, werde aber bis zu einem gewissen Grade von der Schwingung der anliegenden, bis zur Membran reichenden Luftsäule beeinflusst. Wenn ich hier die Membran längs der Röhre verschiebe, so wird das Ende der Röhre in gewissen Fällen resoniren, in anderen nicht, und die Erscheinung wird nur dadurch scheinbar complicirter, weil wir mit dem Verschieben der Membran nicht nur das Verhältniss der beiden Röhrentheile, sondern gleichzeitig auch — bis zu einem gewissen Grade — die Schwingungsdauer der erregenden Zunge ändern.

Aehnlich ist es bei unseren electrischen Schwingungen.

Fig. 5 stelle der Reihe nach die verschiedenen Draht-

längen der Tabelle auf p. 860 vor. Die Drahtlängen sind so aufgezeichnet, dass die Enden derselben eine gerade Linie bilden. Bei der Länge 348 cm und 451 cm liegt der Schwingungsbauch *a* in der electrischen Mitte zwischen dem Drahtende und *BB'*. Bei 648 und 870 müssen wir mit diesem Punkte noch weiter hinausrücken; es ist somit auch die primäre Schwingung vergrößert worden. Gegen das Ende der Drähte liegen zwei weitere, undeutlich ausgesprochene Punkte *c* und *b*, deren Bedeutung erst bei grösseren Längen, sagen wir z. B. 1435, klar wird. Es sind dann neue Schwingungsbäuche vom Anfange her in den Draht hineingerückt.

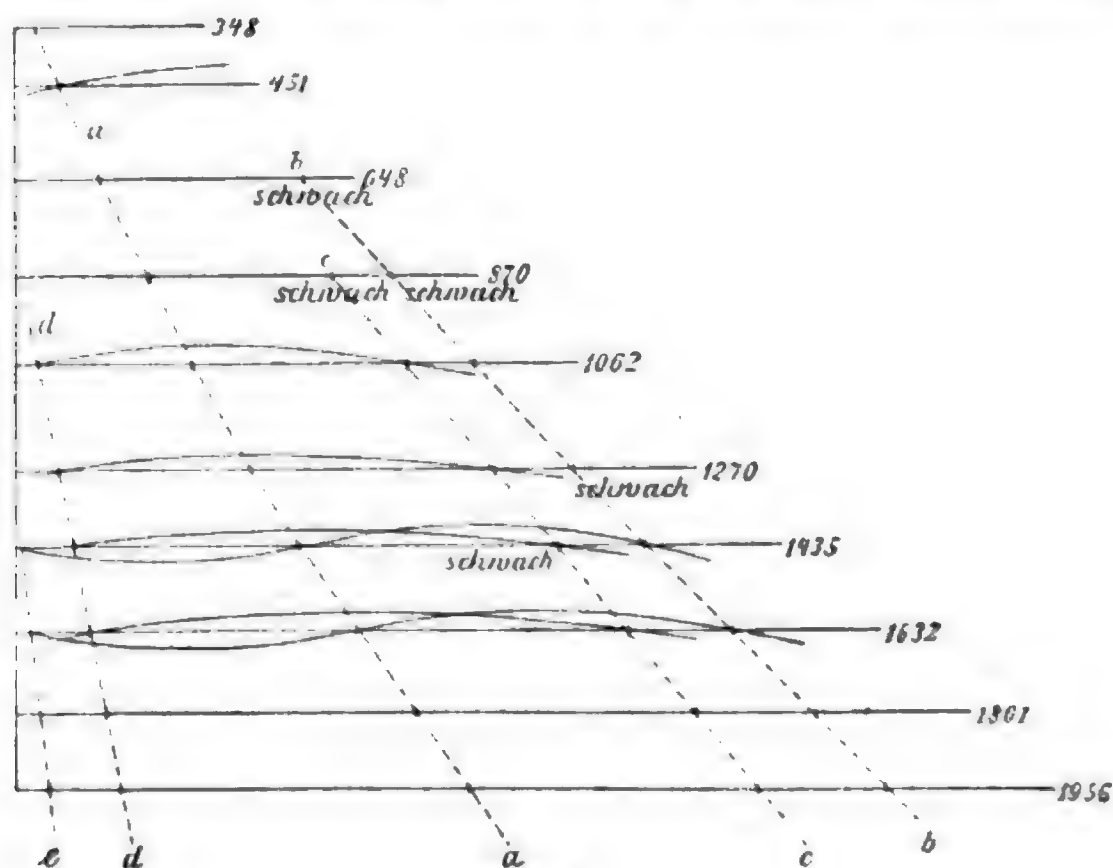


Fig. 5.

Betrachten wir zuerst den mittleren Schwingungsbauch *a*. Wenn wir den Draht immer länger gemacht haben, mussten wir mit *a*, wie die Zeichnung zeigt, ganz symmetrisch hinausrücken, d. h. da zunächst die secundäre Drahtlänge vergrößert wurde, mussten wir, um Resonanz zu erzielen, auch die primäre vergrößern. In einem gewissen Momente aber lässt sich die primäre Schwingung durch den angehängten Draht nicht weiter vergrößern (genau wie im obigen akustischen Beispiel die Schwingung der Pfeifenzunge stärker wird als die der mitschwingenden Luftmasse). Wir sehen das zum

ersten Mal bei einer Drahtlänge von 1435, wiewohl die ersten Anzeichen schon viel früher eintreten. Vom Schwingungsbauch a aus haben wir nicht, wie früher, *eine* halbe Wellenlänge bis zum Ende, sondern *drei* halbe, es hat sich zwischen a und dem Ende ein neuer Schwingungsbauch herausgebildet, ebenso natürlich auch auf der anderen Seite zwischen a und B , und wir können daher jetzt drei Brücken auflegen. Die eine Curve zeigt die betreffende Schwingungsform; sie schneidet die horizontale in drei Punkten, den Schwingungsbäuchen, jenen Stellen, die man gleichzeitig überbrücken kann, c , a und b . Diese Längen, 1435 und die benachbarten, können aber auch noch so schwingen, dass sich bei d und e je ein Schwingungsbauch herausbildet.¹⁾

Aus diesen Versuchen lässt sich auch ersehen, wie gering der Einfluss der umliegenden Gegenstände ist. Die Zahlen 0, 591, 1166 für die Länge 1435 ergeben die Wellenlängen 591 und 575, die Zahlen 22, 631, 1232 für die Länge 1632 ergeben die Wellenlängen 609 und 601; endlich die Zahlen 40, 756 und 1469 für die Länge 1801 ergeben die Wellenlänge 716 und 713 u. s. f., woraus ersichtlich, dass die Wellenlängen rechts und links von a bis auf einige Procent einander gleich sind, wiewohl die erste Draithälfte ziemlich knapp durch einen Thürstock, die zweite jedoch ganz frei durch einen grossen Saal ging. Nur wenn metallische Leiter in der Nähe wären, welche auf die Schwingungen ungefähr resonirten und dabei auch einen beträchtlichen Theil der Energie der ursprünglichen Schwingung absorbirten, nur dann würde sich ein Einfluss auf die Lage der Bäuche herausstellen.

Dass dem so ist, ergibt ja gerade die ganze Versuchsreihe, und dieses Ergebniss erscheint mir nicht unwichtig. Die Oscillation einer primären Schwingung ist nicht unter allen Umständen unveränderlich. In den eben geschilderten

1) Die ähnliche Methode der nach dem ersten Erscheinen dieser Abhandlung erfolgten, somit ziemlich gleichzeitigen Arbeit von K. Waitz (Wied. Ann. 91. p. 435. 1890) halte ich nicht für einwurfsfrei. Zwei benachbarte Lagen der Brücke ohne Berücksichtigung der sonstigen Drahtlängen würden z. B. oben 22 cm u. dergl. ergeben. Auch ist die Lage des Funkens als Indicator nicht glücklich gewählt. Den Ausdruck Schwingungsknoten wendet Waitz anders an als ich es oben nach dem Beispiele von Hertz gethan.

Versuchen, die allerdings dadurch, dass ein grosser Energie-
theil der Hauptschwingung für die Nebenschwingung ver-
wendet wird, besonders dazu geeignet sind, erhalten wir ja
bei einer und derselben primären Oscillation alle möglichen
Wellenlängen innerhalb gewisser Grenzen.

Capacitäten an den Drahtenden.

Die beiden Drähte hatten je eine Länge von 1122 cm:
die primäre Schwingung und die Hauptcondensatoren AB
waren genau wie früher. Das Ende der Drähte war durch
je einen weichen Draht von 69,7 cm Länge mit einer kreis-
förmigen Condensatorplatte ($R = 8,96$ cm) verbunden.

Entfernung der Con- densatorplatten von- einander in cm	Entfernung der Schwingungs- bänche von ss' in cm	
	c	a
1,6	561,3	1020,5
1,2	590,3	1043,3
0,9	630,4	schr 1071,3
0,7	659,1	schwach 1081,5
0,6	679,8	nichts —
0,5	695,5	zu sehen —

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass eine Vergrösse-
rung der Capacität am Ende die Schwingungsdauer ver-
längert; ich muss mit dem Bügel hinaus. Des ferneren zeigt
sich, dass diese Vergrösserung, absolut durch die Ver-
schiebung in Centimetern gemessen, für die kleinere Schwin-
gungsdauer viel weniger ausgibt. Die Zahlen steigen von
1020 auf 1081 um 61, während die entsprechenden Zahlen
561 und 659 sich um 98 unterscheiden. Es ist dies eine
Folge der Aequivalenz des Selbstpotentials und der Capacität.
Bei einer Vergrösserung der Capacität muss, wenn die
Schwingungsdauer gleich bleiben soll, der längere Draht viel
stärker verkleinert werden, als der kürzere.

Weiter zeigt sich, dass bei Vergrösserung der Capacität
die Schwingung, wie bereits eingangs angedeutet, eventuell
ganz aufhört, und zwar nur die raschere, denn nur für diese
ist dann die Capacität im Verhältnisse zum Selbstpotential
zu gross. Wäre das Versagen ein präciseres, so könnte man
daraus den enormen Widerstand des Kupferdrahtes gegen
so rasche Schwingungen berechnen.

Schliesslich möchte ich an dieser Stelle darauf hinweisen, dass man denselben Knotenpunkt sowohl durch Aenderung der Drahtlänge als auch der Capacität erreichen und auf diese Weise die Aequivalenz des Selbstpotentials und der Capacität nachweisen kann. Obige Messungen sind wegen nicht genügend genauer Parallelstellung der Condensatorplatten wohl kaum zu einer genaueren Rechnung zu verwenden.

Ebenso kann derselbe Schwingungsbauch dadurch erhalten werden, dass man die Condensatorplatten auseinander zieht und dafür ein Dielectricum einschiebt. Ueber eine auf diese Weise vorgenommene Bestimmung der Dielectricitätsconstanten, will ich in einer demnächst erscheinenden Arbeit referiren.¹⁾

Geschwindigkeit der Electricität in Drähten.

Ich glaube, dass die von mir geschilderte Methode eine einwurfsfreie Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer electrischen Welle im Drahte gestattet. Zu dem Zwecke wurden die Condensatorplatten am Ende der Drähte in eine Entfernung von 0,990 cm gebracht. (Da die Platten, trotzdem sie für diesen Versuch ganz besonders vom Mechaniker montirt wurden, nicht genau parallel standen, so wurden sie zunächst mittelst einer Mikrometerschraube soweit zusammengeschraubt, bis der Contact derselben durch die Leitung eines electrischen Hilfsstromes sich zeigte und hierauf mit einem sehr flachen Keil die nicht aufeinander liegenden Stellen von der Seite her gemessen. Obige Zahl ist bereits das Mittel dieser Messungen.) Die beiden geraden Drähte hatten, wie früher, eine Länge von 1122 cm; von ihren Enden ging, wie früher, je ein lose gespannter Draht von 69,7 cm Länge zur Mitte der beiden Condensatorplatten OO' . Die Glasröhre gg' liegt über diesem Condensator OO' .

Die beiden langen Drähte wurden nun an zwei Stellen, d und c , gleichzeitig überbrückt und d und c sorgfältig so gewählt, dass die Röhre am Ende möglichst schön aufleuchtete. d liegt 121,5 c 1061,1 cm vom Anfange ss' entfernt (Mittel aus 20 Versuchen).

1) Vorgelegt in der Sitzung der Wiener Acad. am 16. Mai 1890.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLI.

Wir haben jetzt zwei Schwingungen scharf abgegrenzt: eine halbe Schwingung geht zwischen den beiden Condensatorplatten über cc' hin und her, während die entsprechende ganze Schwingung die geschlossene Strombahn der Strecke $dcc'd'$ ausfüllt (Fig. 6). Es ist somit die halbe Wellenlänge der ganzen Schwingung gleich $cd + \text{Querbrücke} = 982 \text{ cm}$, weil der Querbügel $= 42,0 \text{ cm}$ ist.

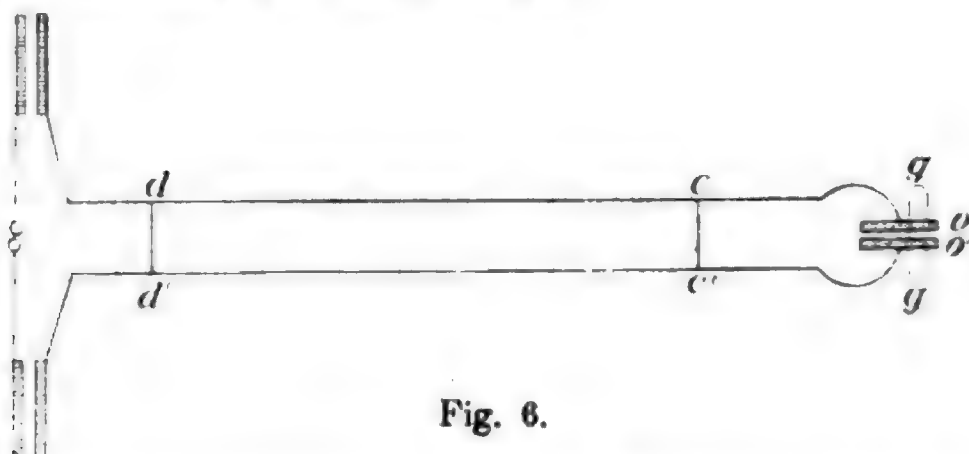


Fig. 6.

Die Schwingungsdauer hierfür lässt sich aber aus der zweiten Schwingung nach der Formel $\pi\sqrt{PC}/v$ berechnen, wo P das Selbstpotential, C die Capacität und v die Lichtgeschwindigkeit respective die Verwandlungszahl des electromagnetischen in electrostatisches Maasssystem ist, da ich P und C in diesen beiden Maassen ausdrücke. Für das Selbstpotential P verwenden wir die einfache Neumann'sche Formel $2L\{\log \text{nat.}(4L/d) - 0,75\}$ und erhalten $P = 5248 \text{ cm}$, wenn wir für die Länge L der Strombahn hier einsetzen:

$2 \times (\text{Abstand des Bauches } c \text{ vom Ende} + \text{Condensatorzuleitungsdraht}) + \text{Querbrücke}$, d. i. $303,2 \text{ cm}$, und für den Durchmesser des Drahtes $d = 0,1 \text{ cm}$.

Die Capacität berechnet sich mit 20 cm nach der einfachen Formel $R^2/4\delta$; würde ich die Kirchhoff'sche¹⁾ Formel anwenden, so käme ich auf ungefähr 22 ($R = 8,96 \text{ cm}$ und $\delta = 0,990 \text{ cm}$). Da die Strombahn eine verhältnissmässig kurze ist und in der Mitte der kreisförmigen Platten eigentlich nicht endet, so glaube ich, dass der Condensator nicht ganz ausgenützt wird, dass man, ohne die Wirkung wesentlich zu ändern, noch aus der Mitte der Platte ein kreisförmiges Loch ausschneiden könnte. Man könnte vielleicht durch einen solchen Versuch ersehen, inwieweit die Condensatorplatten

¹⁾ Kirchhoff, Gesammelte Abhandlungen. p. 101.

ihrer theoretischen Aufgabe, die Enden der Stromschwankung zu bilden, nachkommen. Ich glaube daher, dass auch die Zahl 20 noch zu hoch ist, gleichwohl will ich diese Zahl in Ermangelung der richtigen anwenden. Aber auch die Zahl 22, welche nach den Messungen von Klemenčič¹⁾ auch bei der angewandten Distanz noch annähernd richtig sein dürfte, würde das Endresultat nicht wesentlich alteriren.

Wir erhalten somit:

$$\pi\sqrt{PC} = \pi\sqrt{5248.20} = 1017,$$

das ist jener Weg, den das Licht während der Zeit einer Schwingungsdauer zurücklegt. Die entsprechende Wellenlänge fanden wir oben 982 cm.

Diese beiden Zahlen 1017 und 982 sind gleich. Daraus folgt, dass die electrische Schwingung nicht nur in der Luft, wie dies ja von Hertz so schön und überzeugend gezeigt, sondern auch im Drahte mit Lichtgeschwindigkeit sich fortpflanzt.²⁾ Diese theoretisch sehr wahrscheinliche Gleichheit lässt umgekehrt auch einen Rückschluss auf die sicher angenäherte Richtigkeit der oben gebrauchten Schwingungsformel für electrische Oscillationen und die Formel für das Selbstpotential zu, deren Wahrscheinlichkeit ja schon durch die Messungen von Hertz gesichert ist.

Meine Methode, bei der überdies alle Störungen der Oscillation durch den Funken wegfallen, ist so einfach und übersichtlich, dass ich an die Richtigkeit derselben glaube, ohne zu wissen, warum Hertz andere Werthe erhielt. Ein diesbezüglicher Verdacht, der sich bei Anstellung meiner Versuche mir aufdrängte, erwies sich, wie der nächste Abschnitt zeigen wird, als unbegründet.

Studium einer möglichen Fehlerquelle bei Hertz.

Da in allen bisher geschilderten Versuchen die Schwingungsdauer der primären Schwingung durch das Mitschwingen der übrigen Systeme bis zu einem gewissen Grade verändert wurde (gerade darauf basiren ja meine Messungen), wobei

1) Klemenčič, Wien. Ber. 86. p. 1190. 1882.

2) Zu demselben Resultate gelangte auch J. J. Thomson (l. c.); mir scheint aber seine ganze Anordnung nicht einwurfsfrei und auch die Fehlergrenze (2 Fuss auf 10 m) zu gross, als dass seine Messung irgend wie zur Entscheidung obiger Frage herangezogen werden könnte.

allerdings die der primären Schwingung entnommene Energie eine sehr grosse war, so ist die Frage nicht ohne Interesse, wie weit eine solche Fehlerquelle bei den Hertz'schen Versuchen auftritt.

Zu dem Zwecke sind die beiden Drähte (Länge 1124 cm), wie früher, mit dem Hauptsysteme in Verbindung. An das Ende der Drähte t und t' hänge ich je eine Metallplatte (Quadrat mit 40 cm Seite) vertical schwebend auf. Der einen Platte bei t steht in 15 cm Entfernung eine zweite, gleich grosse gegenüber. (Fig. 7. Der primäre Erregungsapparat,

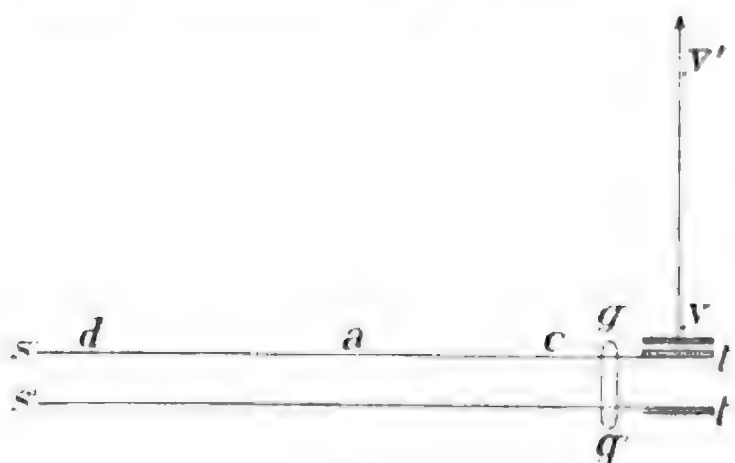


Fig. 7.

welcher noch an ss' käme, ist weggelassen. Wieder sind die parallelen Drähte zu kurz gezeichnet.) Von der Mitte der letzteren Platte führt nun ein verschieden langer Draht $y-y'$ horizontal, aber senkrecht zu den Hauptdrähten weiter.

In diesem Draht $y-y'$ werden nun genau jene Wellen erzeugt, die Hertz beobachtet. Die Glasröhre gg' liegt vor den Condensatorplatten. Wenn ich a oder c (a , c und d haben die Bedeutung von Fig. 5) überbrücke, so kann ich durch Verschiebung der Bäuche a und c leicht den Einfluss des Drahtes yy' studiren. Die Länge dieses Drahtes wurde von

Verschiebung in cm des Bauches	Länge d. Neben- drahtes $y - y'$																
	y	0	100	160	247	292	340	411	473	524	567	642	719	765	844	933	1003
c	0	+4	+8	+12	+17	+30	ohne Bauch					-22	-9	-5	+1	+2	+11
a	0	+2	+3	+9	+15	+17	+29	+33	+45	+59	+62	+72	ohne Bauch				

0 — 1060 cm variiert. Ist dieser Draht gleich 0, so liegt d bei 83, a bei 487 und c bei 919 cm. Die Tabelle gibt die Verschiebung des Knotenpunktes a und c aus dieser ihrer ursprünglichen Lage in Centimetern.

Fig. 8 zeigt in übersichtlicherer Weise, als dies die

Tabelle kann, den Verlauf. In derselben stellt die Horizontale die Drahtlänge yy' , die Verticale die Verschiebung des Schwingungsbauches c oder a dar, und zwar positiv eine Verschiebung gegen tt' , negativ gegen den Anfangspunkt der

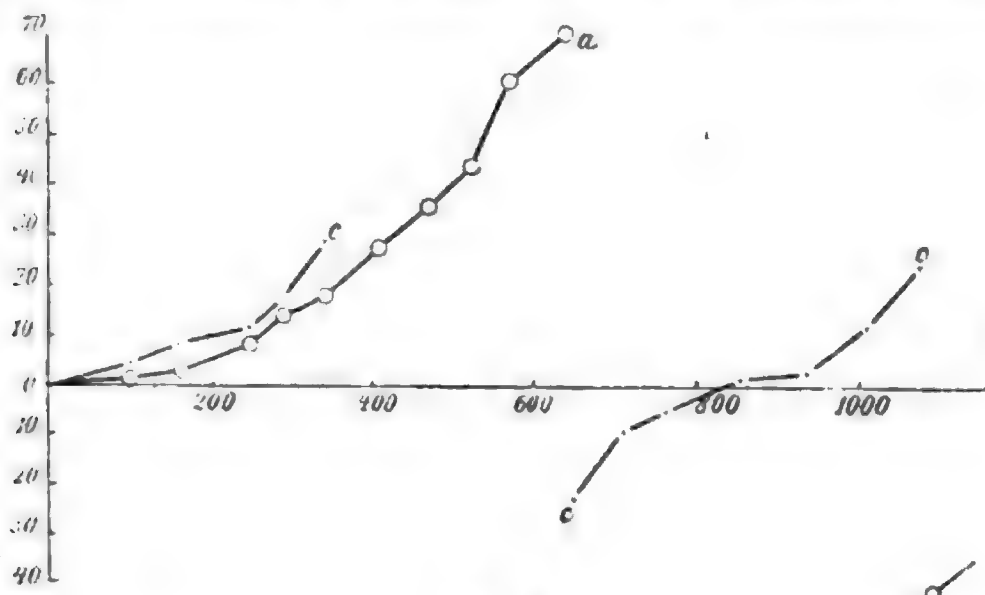


Fig. 8.

parallelen Drähte. Mache ich den Draht yy' immer länger, so rückt c mehr ans Ende, die Lichterscheinung wird immer schwächer und hört schliesslich, wenn yy' 400 cm lang ist, ganz auf. Wird der Nebendraht noch länger, so fängt bei 600 cm die Röhre wieder an zu leuchten; der Schwingungsbauch liegt aber jetzt weiter vom Ende weg, rückt langsam gegen die ursprüngliche Lage und steigt dann wieder. Genau dasselbe tritt mit dem Schwingungsbauche a ein; die Änderungen aber sind grösser und das Verschwinden und Wiederauftreten erfolgt bei grösseren Längen des Nebendrahtes.

Betrachten wir zunächst den Schwingungsbauch c genauer. Derselbe rückt, wenn ich den Nebendraht etwa 200 cm mache, gegen das Ende, d. h. ich habe, um Resonanz zu erzielen, die Hauptschwingung vergrössern müssen; es ist somit die Schwingungsdauer durch das Anhängen dieses Drahtes vergrössert worden, und zwar umsomehr, je länger der Draht ist. Wenn aber der Nebendraht yy' ungefähr gleich $\frac{1}{4}$ Wellenlänge ist, dann scheint dieser zweite Draht nicht mehr unisono und vergrössernd mit der Hauptschwingung zu schwingen; es scheint sich jetzt in dem Drahte vielmehr eine solche Schwingung herzustellen, welche mit der Hauptschwin-

gung interferirt, daher das Ausbleiben des Bauches. Wird der Draht noch länger, so wirkt diese an und für sich schnellere Nebenschwingung, wie das Zurücktreten des Bauches anzeigt, beschleunigend auf die Hauptschwingung, aber immer weniger, je länger der Draht wird. Ist yy' (siehe Fig. 8) ca. 830 cm lang, so ist der Einfluss des Drahtes ganz geschwunden, um bei noch grösserer Länge, wo ja die Nebenschwingung wieder langsamer wird, verzögernd auf die Hauptschwingung zu wirken. Als Maass für die Schwingungsdauer können wir die Wellenlänge von d bis c nehmen. Ist yy' gleich Null, so liegt d bei 83 cm. Es ist somit:

$$c - d + \text{Querbrücke} = 919 - 83 + 42 = 878$$

gleich der halben Wellenlänge, während die Länge des Nebendrahtes yy' 830 sein musste, um eine Uebereinstimmung des neuen und alten Bauches zu erwirken. Die Differenz zwischen 878 und 830 dürfte zum grossen Theil von dem Condensator bei y herrühren.

Genau dasselbe gilt auch für den Schwingungsbauch a . Soweit hier die Messungen reichen, haben wir gleichfalls zuerst eine Verzögerung; wenn ungefähr $\frac{1}{4}$ Wellenlänge, die hier grösser ist als früher, in yy' Platz hat, Aufhebung und schliesslich Beschleunigung der Hauptschwingung.

Es ist somit nachgewiesen, dass bei der Hertz'schen Anordnung die Hauptschwingung eventuell gestört werden kann. Es lässt sich aber aus unseren Versuchen leicht berechnen, dass diese Störung eine verhältnissmässig geringe ist. Die grösste Störung des Bauches c ist 30 cm bei $y-y' = 340$ cm. Der Punkt d liegt dann bei 88 cm; die halbe Wellenlänge ist hier wieder leicht wie oben zu finden:

$$c - d + \text{Querbrücke} = (919 + 30) - 88 + 42 = 903.$$

Die halbe Wellenlänge ändert sich von 878 auf 903, welche Aenderung das Maximum der eventuellen Fehlerquelle ergäbe.

Ebenso habe ich in der Nähe der parallelen Leitungsdrähte Resonatoren von gleicher und verschiedener Schwingungsdauer in ganz geringen Entfernungen aufgespannt, und auch hier betrugen die Aenderungen in der Originalschwingung im ungünstigsten Falle nur einige Procent.

Physikal. Inst. der Univ. Wien. April 1890.

XIII. *Ueber eine Methode, starke galvanische Ströme zu messen; von F. Himstedt.*

Mit Hülfe der Accumulatoren ist man jetzt im Stande, Ströme von 20, 30 und mehr Ampère ebenso leicht und ebenso sicher constant zu erhalten, wie dies früher etwa bei Strömen von 2—3 Ampère der Fall war. Dagegen fehlt es noch an bequemen Methoden, derartige stärkere Ströme mit der für wissenschaftliche Untersuchungen nöthigen Genauigkeit zu messen. Handelt es sich darum, die mittlere Stromstärke eines längere Zeit hindurch benutzten, constanten Stromes zu bestimmen, so genügt nach meinen Erfahrungen das Kupfervoltmeter allen Anforderungen bei einer Genauigkeit bis 0,1 Proc. Ich habe Ströme bis 40 Ampère mit der erwähnten Genauigkeit gemessen, indem ich vier Voltmeter der von Kittler¹⁾ beschriebenen Form (eine Platinplatte zwischen zwei leitend verbundenen Kupferplatten) parallel schaltete. Die quadratischen Platinplatten hatten 10 cm Seitenlänge, sodass die nöthigen Wägungen bequem auf einer feinen Analysenwaage ausgeführt werden konnten.

Für die Messung der in einem bestimmten Zeitmomente herrschenden Stromstärke resp. für die stetige Controle der Stromintensität sind meines Wissens bisher nur zwei Methoden²⁾ vorgeschlagen. Hr. Obach³⁾ hat für diesen Zweck die Windungen der Tangentenbussole drehbar gemacht um ihren horizontalen Durchmesser. Ist die Neigung der Windungsebene gegen die Verticalebene gleich α und wird die Nadel durch einen Strom um den Winkel φ aus dem Meridian abgelenkt, so ergibt sich die Stromstärke:

1) Kittler, Electrotechnik. 1. p. 170.

2) Ich sehe natürlich hier von den für die Technik bestimmten Ampèremetern ab, denn ich glaube, dass man mit denselben nur in besonders günstigen Fällen eine Genauigkeit von 1—2 Proc. wird erreichen können.

3) Obach, Phil. Mag. (5) 16. p. 77. 1883.

$$J = 10 \frac{r \cdot H}{2 n \pi} \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\cos \alpha}.$$

Um hierbei eine grössere Genauigkeit zu erzielen, muss man den Winkel α an einem sehr guten Theilkreise ablesen können, also ein ziemlich kostspieliges Instrument sich beschaffen.

Bei der zweiten, von Hrn. Kittler¹⁾ eingeführten Methode schaltet man in den Stromkreis, dessen Intensität bestimmt werden soll, einen bekannten kleinen Widerstand und zweigt von den Enden desselben einen Stromkreis ab, welcher ein empfindliches Galvanometer und einen Widerstandskasten enthält. Das Galvanometer wird geacht, indem man durch den Hauptkreis einen Strom von bekannter Intensität i_0 schickt, die Widerstände im Nebenzweige, w_0 des Galvanometers, r_0 des im Widerstandskasten gezogenen, und z_0 des Abzweigungswiderstandes sowie den Ausschlag am Galvanometer α_0 beobachtet. Sind dann bei der Stromstärke J im Hauptkreise die entsprechenden Grössen w_1 r_1 z_1 α_1 beobachtet, so ist:

$$J = i_0 \frac{r_1 + z_1 + w_1 \operatorname{tg} \alpha_1}{r_0 + z_0 + w_0 \operatorname{tg} \alpha_0}.$$

Kann man den Widerstand z so einrichten, dass sich derselbe auch bei den stärksten zu messenden Strömen nicht erwärmt, und kann man das Galvanometer in einem Raume von constanter Temperatur aufstellen, so dass sich auch sein Widerstand nicht ändert, so wird $z_1 = z_0$ und $w_1 = w_0$. Es genügt nach vorhergegangener Aichung die Ablesung von α_1 und r_1 , um den Strom J mit der gewünschten Genauigkeit zu messen. Da die Widerstände z und w aus Kupfer sind, so lassen sich die genannten Bedingungen nicht immer leicht erfüllen, resp. die Controle darüber, ob sie erfüllt sind, erfordert besondere Widerstandsmessungen, sodass man die Methode bei solchen Untersuchungen nicht gut wird benutzen können, bei denen die Stromstärke nebenbei beobachtet werden muss, weil der Experimentirende durch andere Beobachtungen in Anspruch genommen ist. In einem solchen Falle habe ich bei einer Arbeit, die noch nicht abgeschlossen ist, die Tangentenbussole in einer besonderen

1) Kittler, Electrotechnik. 1. p. 243.

Schaltweise verwendet. Die Versuchsanordnung, welche ich benutzt habe, ist so nahe liegend, dass ich kaum annehmen kann, dass sie nicht auch von anderen Beobachtern schon vor mir benutzt worden ist, doch habe ich irgend welche Angaben darüber nicht finden können, und da sich dieselbe bei meinen Arbeiten ganz vorzüglich bewährt hat, so glaube ich das Verfahren mit wenigen Worten beschreiben zu sollen.

Ich benutze eine Tangentenbussole mit zwei concentrischen Kupferringen, welche 1 cm breit und 0,4 cm dick und deren Radien $r_1 = 23,276$ und $r_2 = 27,422$ cm. Die Ringe werden direct in die Stromleitung eingeschaltet und zwar so, dass sie von dem Strome in entgegengesetzter Richtung durchflossen werden, mithin auf die Magnetnadel ein Drehungsmoment ausüben, welches gleich der Differenz der einzelnen Drehmomente ist. Bezeichnen wir die Stromintensität mit i , das magnetische Moment der Bussolennadel mit m , ihren Polabstand mit l , so wird das Drehungsmoment:

$$\Delta = \Delta_1 - \Delta_2,$$

$$\Delta_1 = \frac{2\pi i m \cos \psi}{r_1} \left(1 + \frac{3}{16} \frac{l^2}{r_1^2} - \frac{5}{16} \frac{l^2}{r_1^2} \sin^2 \psi \right),$$

und entsprechend Δ_2 mit r_2 statt r_1 . Ist l klein gegen r_1 und r_2 (bei meinem Apparate war $l = 1,75$ cm) und setzt man $r_0 = (r_1 + r_2)/2$, so ist mit genügender Annäherung:

$$\Delta = 2\pi i m \cos \psi \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \left(1 + \frac{3}{16} \frac{l^2}{r_0^2} - \frac{5}{16} \frac{l^2}{r_0^2} \sin^2 \psi \right),$$

und in bekannter Weise ergibt sich die Stromstärke:

$$i = \frac{H}{2\pi} \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \operatorname{tg} \psi \left(1 - \frac{3}{16} \frac{l^2}{r_0^2} + \frac{5}{16} \frac{l^2}{r_0^2} \sin^2 \psi \right)$$

wozu, wenn in Ampere gemessen wird, auf der rechten Seite noch der Factor 10 hinzutritt.

Die Methode besitzt alle Vorthelle der Messung mit der Tangentenbussole, von denen hier besonders in Frage kommen, dass das Messinstrument in den Stromkreis selbst eingeschaltet wird, dass eine einzige Winkelablesung genügt und dass alle Widerstandsmessungen in Wegfall kommen. Wegen des Factors $r_1 r_2 / (r_2 - r_1)$ ist eine genaue Messung der Radien erforderlich. Es ist bekannt, dass man den Durchmesser eines grösseren Kreises nicht sehr gut mit dem

Comparator ermitteln kann, dagegen den Umfang leicht mit sehr grosser Genauigkeit mit dem Stahlband oder mit Hülfe eines umgelegten Drahtes findet. Ich habe deshalb, um diese Art der Messung zu ermöglichen, die Zuleitungen zu der Durchschnittsstelle des Kupferringes nicht, wie dies gewöhnlich geschieht, aussen angelöthet, sondern seitlich, sodass der ganze äussere Umfang frei ist. Ich glaube, dass diese Anordnung aus dem genannten Grunde für alle Tangentenbussolen sehr empfehlenswerth ist, denn bei allen bildet die genaue Bestimmung des Radius eine wichtige Aufgabe.

Es ist bei einiger Sorgfalt sicher möglich, den Fehler bei einer Umfangsmessung unter 0.1 mm hinabzudrücken, aber selbst wenn man 0.1 mm als Fehler annimmt, so würden bei meinem Instrumente die Radien auf $\frac{1}{15000}$ genau gemessen werden und selbst im ungünstigsten Falle, wenn die Fehler bei r_1 und r_2 entgegengesetztes Vorzeichen hätten, würde der Factor $r_1 r_2 / (r_2 - r_1)$ noch auf 0.07 Proc. genau bestimmt sein.

Besondere Sorgfalt muss darauf verwendet werden, dass die Zuleitungen für sich keine Wirkung auf die Nadel der Tangentenbussole ausüben. Am sichersten erreicht man dies, wenn man für die eine Zuleitung eine Kupferröhre benutzt, in deren Axe man den zweiten Zuleitungsdraht legt. Die Horizontalintensität des Erdmagnetismus wird nur selten an dem Beobachtungsorte genau genug bekannt sein. Am bequemsten dürfte es dann sein, diese Grösse mit der Tangentenbussole selbst und mit dem Voltameter in der bekannten Weise zu bestimmen, wobei man natürlich je nach Belieben einen der Drahringe allein oder beide in gewöhnlicher Weise hintereinander geschaltet benutzen kann.

Um die Brauchbarkeit der beschriebenen Anordnung für starke Ströme zu prüfen, habe ich an demselben Orte die Horizontalintensität nach der eben erwähnten Methode bestimmt und dabei ausser dem Kupfervoltameter benutzt:

1. eine Kohlrausch-Hartmann'sche Tangentenbussole,
2. den kleinen Ring der beschriebenen Tangentenbussole,
3. ebenso den grossen Ring und endlich 4. beide Ringe, in der oben angegebenen Weise gegen einander geschaltet. Die Resultate sind die folgenden:

1.	$r = 19,977 \text{ cm}$	$i = 0,5018 \text{ Am}$	$H = 0,18387 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$
2.	$r_1 = 23,276 \text{ „}$	$i = 0,5830 \text{ „}$	$H = 0,18395 \text{ „ „ „}$
3.	$r_2 = 27,422 \text{ „}$	$i = 0,7089 \text{ „}$	$H = 0,18377 \text{ „ „ „}$
4.	$\left\{ \begin{array}{l} r_1 \text{ und } r_2 \\ \text{gegen einander} \end{array} \right.$	$i = 8,838 \text{ „}$	$H = 0,18376 \text{ „ „ „}$
		$i = 9,834 \text{ „}$	$H = 0,18403 \text{ „ „ „}$
		$i = 19,353 \text{ „}$	$H = 0,18388 \text{ „ „ „}$

Die Uebereinstimmung ist eine sehr gute und zeigt, glaube ich, zur Genüge, dass sowohl diese Anordnung der Tangentenbussole als auch das Kupfervoltmeter für die Messung derartiger stärkerer Ströme sehr gut verwendet werden können.

Die Grenzen für die Verwendbarkeit der beschriebenen Bussole sind ausserordentlich weite. Schaltet man beide Ringe hintereinander oder benutzt einen Ring allein oder endlich die beiden Ringe entgegengesetzt geschaltet, so kann man bei Spiegelablesung (Winkel zwischen 1° und 20°) alle Stromstärken von 0,1 Ampere bis 20 Ampere messen. Begnügt man sich mit der Ablesung des Winkels an einer Gradtheilung, so gestattet das Instrument bei 60° Ablenkung Stromstärken über 80 Ampere zu messen. Es dürfte deshalb das Instrument besonders bequem für die Aichung resp. Controlirung der Amperemeter sein.

Hinsichtlich der Voltmeter muss noch bemerkt werden, dass diese bei grossen Stromstärken anfänglich eine Temperatursteigerung erfahren, welche ihren Widerstand und damit auch die Stromstärke im Schliessungskreise verändert. Es lässt sich das aber leicht vermeiden, wenn man, wie ich es z. B. bei den obigen Versuchen gethan habe, anfänglich nicht die Platinplatten in die Voltmeter einsetzt, sondern ihnen gleiche Kupferplatten und dieselben erst dann mit den ersteren vertauscht, wenn die Temperatur constant geworden ist.

Giessen, September 1890.

XIV. Ueber die galvanische Ausmessung langer Drahtspulen; von Adolf Heydweiller.

1. Einleitung.

Vor acht Jahren hat Hr. F. Kohlrausch ein sehr zweckmässiges Verfahren zur galvanischen Ausmessung der Windungsflächen von Drahtspulen angegeben.¹⁾ Dasselbe beruht auf der Vergleichung der Wirkung desselben Stromes in der passend aufgestellten Spule und in dem Ringe einer Tangentenbussole auf die Nadel der letzteren. Es ist indessen nicht ohne weiteres auf sehr lange Spulen anwendbar, da für solche der Abstand der Spule von der Magnetnadel sich nicht so gross wählen lässt, dass ihre Länge dagegen verschwindet, und die letztere daher nicht nur in Correctionsgliedern des Ausdruckes, welcher die Kraftwirkung des Stromes in der Spule auf die Magnetnadel darstellt, auftritt. Die galvanische Ausmessung auch solcher Drahtspulen ist aber deswegen von Interesse, weil sie verschiedentlich bei grundlegenden absoluten Maassbestimmungen Anwendung gefunden haben, z. B. den Ohmbestimmungen der Herren Roiti, Himstedt, Lorenz, Wuilleumier, den Bestimmungen des electrochemischen Aequivalentes der Herren Mascart und Pellat und Potier, um so mehr, als sich bei flachen Spulen erhebliche Unterschiede zwischen galvanischer und geometrischer Ausmessung ergeben haben. So fand Hr. Himstedt nach seiner leider nur auf leichtere Spulen anwendbaren Methode²⁾ die Windungsfläche einer Spule von nur einer Drahtlage um 0,3 Proc. kleiner im Vergleich mit der eines einfachen Drahtkreises, als die geometrische Ausmessung ergeben hatte. Ferner bestimmte Verfasser die mittleren Durchmesser der bei Hrn. Roiti's Ohmbestimmung³⁾ ver-

1) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 1882. p. 654; Wied. Ann. 18. p. 513. 1883.

2) Himstedt, Wied. Ann. 18. p. 433. 1883.

3) Roiti, Cim. (3) 15. p. 97. 1884; Exn. Rep. 20. p. 615. 1884.

wendeten inducirten Spulen nach Hrn. F. Kohlrausch's Methode zu 40,460, resp. 41,679 cm; während die sehr sorgfältigen geometrischen Ausmessungen 40,540 und 41,759, also um 0,2 Proc. grössere Werthe ergeben hatten.

Die erwähnte Methode Kohlrausch's lässt sich mit Vortheil so abändern, dass sie auch auf lange Drahtspulen anwendbar wird, indem man die Länge der Spule in ähnlicher Weise, wie den Polabstand von Magneten durch Ablenkungsbeobachtungen aus zwei Entfernungen bestimmt. Diese Abänderung soll im Folgenden mitgetheilt werden. Aus Messungen an der bei Hrn. Roiti's Ohmbestimmung benutzten inducirenden Spirale folgt, *dass die galvanische Fernwirkung solcher Spulen nach den bisher angewandten Formeln sich nicht mit hinreichender Genauigkeit aus den geometrischen Ausmessungen berechnen lässt, und dass daher alle darauf basirten absoluten Maassbestimmungen wahrscheinlich erheblicher Correctionen bedürfen.*

2. Wirkung einer Stromspule auf einen Magnet.

Die hier abgeleiteten Gleichungen sind etwas allgemeiner als die von F. Kohlrausch¹⁾ mitgetheilten, mit welchen sie übereinstimmen, wenn man die Länge der Spule als klein gegen den Abstand von Spule und Magnet annimmt.

Wir wollen von einem einfachen, d. h. aus einer Drahtlage bestehenden Solenoide ausgehen, bei dem die radialen Dimensionen der Windungen gegen den Durchmesser derselben zu vernachlässigen sind. Es bezeichne l die Länge, r den Halbmesser, N die Windungszahl eines solchen vom Strome i durchflossenen Solenoids, so ist das Potential desselben auf einen Magnetpol μ nach Maxwell²⁾:

$$\Omega = \mu i \frac{N}{l} (V_1 - V_2),$$

worin V , nach Kugelfunctionen P entwickelt, die Form hat:

$$V = \pi \left\{ \frac{r^2}{\varrho} - \frac{1}{4} \frac{r^4}{\varrho^3} P_2 + \frac{1 \cdot 3}{4 \cdot 6} \frac{r^6}{\varrho^5} P_4 - + \dots \right\},$$

wenn ϱ die Entfernung des Magnetpols μ von der Mitte einer

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 517 ff.

2) Maxwell, Electr. and Magn. 2. § 676. 1881.

Endfläche des Solenoids bezeichnet und die beiden Endflächen durch die Indices 1 und 2 unterschieden sind. Das Argument der Kugelfunctionen P ist der Winkel γ , den ϱ mit der Axe des Solenoids einschliesst.

Es sei noch $x = \varrho \cos \gamma$ die Projection von ϱ auf die Axe, so ist die in der Richtung der Axe auf den Magnetpol wirkende Kraft:

$$(1) \quad \begin{cases} \mu i \frac{N}{l} \left\{ \frac{\partial V_1}{\partial \varrho_1} \frac{x_1}{\varrho_1} - \frac{\partial V_2}{\partial \varrho_2} \frac{x_2}{\varrho_2} \right\}, & \text{worin:} \\ \frac{\partial V}{\partial \varrho} = -\pi \frac{r^2}{\varrho^2} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{r^2}{\varrho^2} \left(5 \frac{x^2}{\varrho^2} - 3 \right) + \frac{1}{24} \frac{r^4}{\varrho^4} \left(63 \frac{x^4}{\varrho^4} - 70 \frac{x^2}{\varrho^2} + 15 \right) \right. \\ \left. - \frac{35}{1624} \frac{r^6}{\varrho^6} \left(429 \frac{x^6}{\varrho^6} - 693 \frac{x^4}{\varrho^4} + 315 \frac{x^2}{\varrho^2} - 35 \right) + \dots \right\}. \end{cases}$$

Die Axe des Solenoids liege senkrecht zur Ebene des magnetischen Meridians und in der Verlängerung derselben die Mitte einer kleinen Magnetnadel vom Polabstand λ mit dem magnetischen Moment $m = \mu \lambda$, die dem Meridian parallel sei (erste Hauptlage). Es ist dann x die Entfernung der Mitte der Nadel von der Mitte der Endflächen des Solenoids und für beide Pole ist:

$$\varrho^2 = x^2 + \frac{\lambda^2}{4}.$$

Das von dem Strome i im Solenoid auf die Nadel ausgeübte Drehungsmoment ist daher, wenn λ klein gegen x :

$$D = m i \frac{N}{l} \left\{ \frac{\partial V_1}{\partial \varrho_1} \frac{x_1}{\varrho_1} - \frac{\partial V_2}{\partial \varrho_2} \frac{x_2}{\varrho_2} \right\} \quad \text{und}$$

$$\frac{\partial V}{\partial \varrho} \frac{x}{\varrho} = -\pi \frac{r^2}{x^2} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{r^2 + \frac{\lambda^2}{2}}{x^2} + \frac{1}{24} \frac{r^4 + \frac{3}{2} r^2 \lambda^2}{x^4} - \frac{35}{1624} \frac{r^6 + 3 r^4 \lambda^2}{x^6} \right\},$$

wobei Glieder mit r^6/x^6 und λ^4/x^4 vernachlässigt sind, also wird:

$$D = \pi m i \frac{N}{l} r^2 \left\{ \left(\frac{1}{x_2^2} - \frac{1}{x_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left(r^2 + \frac{\lambda^2}{2} \right) \left(\frac{1}{x_2^4} - \frac{1}{x_1^4} \right) + \frac{1}{24} (r^4 + \frac{3}{2} r^2 \lambda^2) \left(\frac{1}{x_2^6} - \frac{1}{x_1^6} \right) \right\}.$$

Bei der praktischen Anwendung der Methode wird man den Abstand der Nadel von der Spule zweckmässig so wählen, dass man sich auf die hier aufgeführten drei Glieder der

Reihe beschränken kann und auch nur das erste Glied mit λ zu berücksichtigen braucht.

Die Bestimmung von x_1 und x_2 dürfte auf praktische Schwierigkeiten stossen, die man in derselben Weise, wie dies von Hrn. F. Kohlrausch geschehen, dadurch umgehen kann, dass man die Magnetenadel nacheinander in symmetrische Lagen östlich und westlich von der Spule bringt und den Abstand e beider Lagen bestimmt. Es ist dann zu setzen:

$$x_1 = \frac{1}{2}(e + l), \quad x_2 = \frac{1}{2}(e - l),$$

woraus folgt:

$$D = 16\pi m i \frac{N}{l} \frac{r^2 e l}{(e^2 - l^2)^2} \left\{ 1 - 6r^2 \frac{e^2 + l^2}{(e^2 - l^2)^2} \left(1 + \frac{\lambda^2}{2r^2} \right) + 10r^4 \frac{3e^4 + 10e^2 l^2 + 3l^4}{(e^2 - l^2)^4} \right\} \quad \text{oder}$$

$$(2) \quad D = 16\pi m i N \frac{r^2 e}{(e^2 - l^2)^2} (1 - \Theta),$$

wenn zur Abkürzung gesetzt wird:

$$(2_a) \quad \Theta = 6r^2 \frac{e^2 + l^2}{(e^2 - l^2)^2} \left(1 + \frac{\lambda^2}{2r^2} \right) - 10r^4 \frac{3e^4 + 10e^2 l^2 + 3l^4}{(e^2 - l^2)^4}.$$

Hat man statt des einfachen Solenoides ein solches aus mehreren Windungslagen, deren innerer Durchmesser r_0 , der äussere r_1 sei, so erhält man das Drehungsmoment, indem man den Ausdruck (2) mit $dr/(r_1 - r_0)$ multiplicirt und in Bezug auf r von r_0 bis r_1 integrirt. Unter Einführung der Windungsfläche des Solenoids:

$$F = \frac{\pi N}{3} \frac{r_1^3 - r_0^3}{r_1 - r_0}$$

erhält man dann:

$$(2_b) \quad \left\{ D = \frac{16m F i e}{(e^2 - l^2)^2} \left\{ 1 - 3 \frac{e^2 + l^2}{e^2 - l^2} \frac{\lambda^2}{e^2 - l^2} - \frac{18}{5} \frac{r_1^5 - r_0^5}{r_1^3 - r_0^3} \frac{e^2 + l^2}{(e^2 - l^2)^2} + \frac{30}{7} \frac{r_1^7 - r_0^7}{r_1^3 - r_0^3} \frac{3e^4 + 10e^2 l^2 + 3l^4}{(e^2 - l^2)^4} \right\} \right\}.$$

Auf ganz ähnliche Weise leitet man das Drehungsmoment ab für den Fall, dass die Magnetenadel in dem durch die Mitte der Spule gehenden Meridian liegt (zweite Hauptlage). Von den Gleichungen (1) ausgehend erhält man für ein einfaches Solenoid in diesem Falle:

$$(3) \quad D = 8\pi m N i \frac{r^2}{(e^2 + l^2)^{3/2}} \{1 + \vartheta\}, \quad \text{wo:}$$

$$(3_a) \quad \left\{ \begin{aligned} \vartheta &= \frac{12e^2 - 3l^2}{2(e^2 + l^2)} \frac{\lambda^2}{e^2 + l^2} + \frac{3}{2} \frac{r^2}{e^2 + l^2} \left(3 - 5 \frac{l^2}{e^2 + l^2} \right) \\ &+ \frac{5}{4} \frac{r^4}{(e^2 + l^2)^2} \left(15 - \frac{70l^2}{e^2 + l^2} + \frac{63l^4}{(e^2 + l^2)^2} \right) \end{aligned} \right.$$

und für ein mehrfaches:

$$(3_b) \quad \left\{ \begin{aligned} D &= \frac{8mFi}{(e^2 + l^2)^{3/2}} \left\{ 1 + \frac{12e^2 - 3l^2}{2(e^2 + l^2)} \frac{\lambda^2}{e^2 + l^2} \right. \\ &+ \frac{9}{10} \frac{r_1^5 - r_0^5}{r_1^3 - r_0^3} \frac{1}{e^2 + l^2} \left(3 - 5 \frac{l^2}{e^2 + l^2} \right) \\ &\left. + \frac{15}{32} \frac{r_1^7 - r_0^7}{r_1^3 - r_0^3} \frac{1}{(e^2 + l^2)^2} \left(15 - \frac{70l^2}{e^2 + l^2} + \frac{63l^4}{(e^2 + l^2)^2} \right) \right\}. \end{aligned} \right.$$

3. Galvanische Bestimmung von l und r , bzw. F .

Es gehöre nun die Magnetnadel einer Tangentenbussole vom Radius R an, deren Windungsebene in der magnetischen Meridianebene liege. Sendet man durch Spule und Bussole denselben Strom, sodass er in beiden einmal in gleichem, sodann durch Commutiren in der Bussole in entgegengesetztem Sinne auf die Nadel wirkt und beobachtet dabei mit Spiegel und Scala im Abstände A die Ablenkungen x und x' derselben, so ist¹⁾ für ein einfaches Solenoid in der ersten Hauptlage:

$$8r^2NR(1 - \varepsilon - \zeta) \frac{e(1 - \Theta)}{(e^2 - l^2)^2} = \frac{x + x'}{x - x'} \left(1 + \frac{1}{8} \frac{xx'}{A^2} \right).$$

worin:
$$\varepsilon = \frac{1}{6} \frac{h^2}{R^2} - \frac{1}{8} \frac{b^2}{R^2} + \eta^2$$

eine Correction wegen der radialen Höhe (h), der axialen Breite (b) und der Zuleitung (η)³⁾ des Ringes der Tangentenbussole und $\zeta = +0,19(\lambda^2/R^2)$ ⁴⁾ eine andere wegen des Polabstands (λ) der Nadel ist.

Bezeichnet man die rechte Seite der vorstehenden Gleichung zur Abkürzung mit p , setzt also:

1) Vgl. F. Kohlrausch, l. c. p. 516, 524, 527.

2) F. Kohlrausch, l. c. p. 524.

3) Wegen η vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 15. p. 553. 1882.

4) Es sei gestattet, an dieser Stelle auf einen kleinen Irrthum in Hrn. F. Kohlrausch's Arbeit aufmerksam zu machen; der erste Theil in F. Kohlrausch's ζ (l. c. p. 525, Z. 1), der in meinem Θ enthalten ist, muss statt des Factor $\frac{1}{3}$ nahezu den Factor $\frac{1}{2}$ haben, wie mir der Hr. Verf. auf eine Anfrage freundlichst bestätigte.

$$(4) \quad p = \frac{x + x'}{x - x'} \left(1 + \frac{1}{8} \frac{xx'}{A^2} \right)$$

und stellt eine zweite Beobachtung mit dem Abstände e' der beiden Stellungen der Bussole an, für welche Θ' und p' die Θ und p entsprechenden Grössen seien, so erhält man:

$$\frac{e(1 - \Theta)}{(e^2 - l^2)^2} \frac{(e'^2 - l^2)^2}{e'(1 - \Theta')} = \frac{p}{p'},$$

und hieraus folgt:

$$(5) \quad l = \sqrt{\frac{qe^2 - e'^2}{q - 1}},$$

worin q durch die Gleichung:

$$(6) \quad q^2 = \frac{p}{p'} \frac{e'(1 - \Theta')}{e(1 - \Theta)}$$

definiert ist. Nachdem l auf diese Weise bestimmt ist, ergibt sich ferner:

$$(7) \quad r^2 = p \frac{(e^2 - l^2)^2}{e(1 - \Theta)} \frac{1}{8NR(1 - \varepsilon - \zeta)} = p' \frac{(e'^2 - l^2)^2}{e'(1 - \Theta')} \frac{1}{8NR(1 - \varepsilon - \zeta)}.$$

Für ein mehrfaches Solenoid erhält man ganz analoge Gleichungen, die aus (2_b) leicht abzuleiten sind. Anstatt r bestimmt man die Windungsfläche F .

Für die *zweite Hauptlage* erhält man bei entsprechenden Bezeichnungen für ein einfaches Solenoid:

$$(8) \quad l = \sqrt{\frac{e'^2 - q_1 e^2}{q_1 - 1}}, \quad \text{wenn} \quad (9) \quad q_1 = \left[\frac{p_1(1 + \vartheta')}{p_1'(1 + \vartheta)} \right]^{2/3}, \quad \text{und}$$

$$(10) \quad r^2 = p_1 \frac{(e^2 + l^2)^{3/2}}{1 + \vartheta} \frac{1}{4NR(1 - \varepsilon - \zeta)} = p_1' \frac{(e'^2 + l^2)^{3/2}}{1 + \vartheta'} \frac{1}{4NR(1 - \varepsilon - \zeta)}.$$

Für ein mehrfaches Solenoid gilt das eben Bemerkte. In die Correctionsglieder Θ und ϑ hat man zunächst nur Näherungswerthe von l und r einzusetzen, wie sie etwa sich aus geometrischen Ausmessungen ergeben. Weichen die mit Hülfe der Gleichungen (5) bis (7) bez. (8) bis (10) bestimmten Werthe erheblicher von jenen Näherungswerthen ab, so hat man sie als zweite Annäherungen zu betrachten, mit denen man die Correctionsglieder neu berechnet, um die genaueren Werthe zu finden.

Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens, Elimination der Wirkung von Stromschwankungen durch geeignetes Commutiren, Unsymmetrie der Aufstellung u. s. f. sei auf die

angeführte Abhandlung von Kohlrausch p. 525—527 verwiesen.

4. Beispiel.

Als Beispiel seien die Messungen angeführt, welche ich vor sechs Jahren auf Veranlassung von Hrn. Roiti im physikalischen Institut in Florenz mit dem bei Roiti's Ohmbestimmung verwendeten inducirenden Solenoide angestellt habe. Bezüglich der Herstellung und Ausmessung des aus einer Lage eines unbesponnenen, auf einem Marmorcylinder aufgewickelten Drahtes bestehenden Solenoides vgl. Roiti.¹⁾ Die geometrischen Ausmessungen des mit Draht umwundenen Cylinders mit dem Kathetometer wurden von mir kurz vor den galvanischen Messungen wiederholt und stimmten vorzüglich mit den früheren Messungen der Herren Roiti und Stefanini. Die Länge fand ich $l = 116,707$ cm und den äusseren Durchmesser gleich $31,0278$ cm, woraus sich zusammen mit dem Durchmesser des nicht bewickelten Marmorcylinders ($30,9588$ cm) der mittlere Durchmesser des Solenoids $2r = 30,9933$ cm ergibt, in voller Uebereinstimmung mit dem aus der Gesamtlänge des Drahtes abgeleiteten Werthe, während die Drahtdicke gleich $0,0345$ cm (gegen $0,0341$ cm mit dem Mikroskop direct gemessen) daraus folgt.

Die Tangentenbusssole wurde nach Hrn. Roiti's Angaben aus einer Marmorscheibe hergestellt; dieselbe hat in der Mitte eine kreisförmige Durchbohrung mit einem Schlitz zur Aufnahme von Spiegel, Magnet und Coconfaden, welche mit Deckgläsern geschlossen wird. Die Oeffnung ist so eng, dass der Spiegel die Luftdämpfung besorgt. In der Mitte des Umfangs ist eine ganz schwache Nute eingedreht, in welcher ein Draht von $0,088$ cm Dicke um die Scheibe herumgelegt ist; das eine Ende desselben ist durch eine dickwandige Glasröhre gezogen, das andere an ein mehrere Decimeter langes Kupferrohr gelöthet, das genau über jene passt. Indem man beim Aufziehen des Drahtes das Kupferrohr über die Glasröhre schiebt, kann man den Draht straff anspannen. Die Correction ϵ wegen der Zuleitung und wegen Höhe und Breite der Windung wird bei dieser Anordnung

1) Roiti, l. c. p. 102.

verschwindend klein. Der mittlere Durchmesser der Windung wurde durch sorgfältige kathetometrische Ausmessungen zu 43,0914 cm bestimmt. Der Magnet ist ein 0,9 cm langes Stück einer Nähnadel, also ist der Polabstand nach F. Kohlrausch: $\lambda = \frac{1}{2} \cdot 0,9 = 0,45$ cm.

Die Messungen wurden auf die erste Hauptlage beschränkt, da sich in der zweiten bei nicht genügender Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Raumes Schwierigkeiten in der Aufstellung und Orientirung ergaben. Die Axe des auf der Drehbank abgedrehten Cylinders wurde horizontal und mit Hülfe zweier vor ihren Enden herabgelassener Senkel senkrecht zum Meridian orientirt; eben diese Senkel dienten auch dazu, die Mitte der Tangentenbussole auf die Verlängerung der Axe einzurichten. Da die Entfernungen e bei den erheblichen Dimensionen des Solenoids zu gross genommen werden mussten, um sie als Ganzes messen zu können, wurde folgendermaassen verfahren. Oberhalb des Cylinders wurde parallel der Axe und etwa um den Radius des Solenoids von der durch dieselbe gelegten Verticalebene entfernt beiderseits ein längerer Holzmaassstab angebracht, von denen je drei feine Senkel herabhingen. Das eine wurde zur Berührung mit einer Endfläche der Nute des Cylinders, in welche der Draht eingelegt ist, gebracht, die anderen beiden an die Vorder- und Hinterfläche der Tangentenbussole angelegt; hierdurch wurde zugleich die genaue Senkrecht- und Parallelstellung der drei Flächen geprüft. Die Entfernung des ersten Senkels von der Mitte zwischen den beiden anderen wurde durch das Kathetometer mit dem Normalmaassstab verglichen. Die Summe der beiden so gemessenen Längen bei entsprechender östlicher und westlicher Aufstellung der Bussole, vermehrt um die genau gemessene Länge der Nute des Cylinders, gibt die Entfernung e .

Die durch Gleichung (4) definirte Grösse p wurde als Mittel aus sechs Einzelbestimmungen erhalten je bei östlicher und westlicher Stellung der Bussole und bei drei verschiedenen Stromstärken.

Im Ganzen wurden acht Messungen von p vorgenommen, die zu je zweien zu vier Bestimmungen von l und r com-

binirt wurden; die folgende Tabelle enthält die entsprechenden Werthe von e , e' , p , p' :

	e	e'	p	p'
1.	323,994 cm	526,469 cm	2,94825	0,58285
2.	324,392	526,869	2,93185	0,58127
3.	323,994	526,469	2,94968	0,58336
4.	324,392	526,869	2,93859	0,58200

Die dritte und vierte Messung unterscheiden sich von den beiden ersten dadurch, dass die Tangentenbussole um 180° um ihre Verticalaxe gedreht war; die Nadel derselben hing dadurch um 0,25 cm excentrisch in der Ost-Westrichtung; man hat daher in Gleichung (7) anstatt R für diese Messungen $1,0_320 R$ einzusetzen.

Der Strom wurde bei den kleineren Abständen von 18 bis 22 bei den grösseren von 27–35 Daniell'schen Elementen geliefert; im ersteren Falle überwog die Wirkung des Solenoids, im letzteren die der Bussole. Die Ausschläge x und x' lagen im ersten Falle zwischen 160 und 400 p bei 4000 p Abstand zwischen Spiegel und Scala, im letzten bei 3000 p Abstand zwischen 40 und 190 p .

Die zur Berechnung von l und r nach Formel (5) und (7) noch weiter erforderlichen Grössen sind aus dem Vorhergehenden zu entnehmen.

Zur Berechnung von Θ und Θ' wurde gesetzt:

$$l = 116,7 \text{ cm} \quad r = 15,5 \text{ cm} \quad \lambda = 0,75 \text{ cm};$$

daraus ergab sich für die erste Messung z. B.:

$$\Theta = 0,02009 \quad \Theta' = 0,00601.$$

Ferner war $N = 1871$, $R = 21,5457 \text{ cm}$, $\zeta = 0,00023$, $\varepsilon = 0$. Die Ergebnisse der vier Messungen sind folgende:

	l	Abweichung vom Mittel in Proc.	r	Abweichung vom Mittel in Proc.
	117,222 cm	+ 0,080	15,4832 cm	– 0,022
	116,940 "	– 0,161	15,4849 "	– 0,011
	117,104 "	– 0,021	15,4899 "	+ 0,021
	117,249 "	+ 0,102	15,4886 "	+ 0,013
Mittel	117,129 "		15,4866 "	
Geom. Messung	116,707 "		15,4966 "	
Differenz . . .	0,422 = 0,36 Proc.		0,0100 = 0,064 Proc.	

Der mittlere Fehler der Einzelmessung ist für l : 0,120 Proc., für r : 0,020 Proc., der des Mittels für l : 0,060 Proc., für r : 0,010 Proc.

5. Die Ausmessung von Drahtspulen als Grundlage absoluter Maassbestimmungen.

Die Uebereinstimmung der galvanisch gemessenen Werthe von r untereinander ist befriedigend. Für die nicht unbedeutliche Abweichung des Mittels von der geometrischen Ausmessung, die kaum in Beobachtungsfehlern ihren Grund haben dürfte, sind zwei Ursachen denkbar; erstens Isolirungsfehler, die bei der Sorgfalt, die auf Herstellung und Behandlung des Solenoids verwandt wurden, sehr unwahrscheinlich sind¹⁾, zweitens nicht genügende Homogenität des Drahtes und infolge dessen ungleiche Vertheilung des Stromes in seinem Querschnitt infolge der Krümmung beim Aufwickeln. Ist das letztere zutreffend, so ist die Abweichung zu verkleinern; denn in diesem Falle ist auch der Radius der Tangentenbussole nach der geometrischen Ausmessung zu gross angenommen, da für diese das Verhältniss der Drahtdicke zum Krümmungsradius (0,0041) noch grösser als bei dem Solenoid (0,0022) ist. Der Radius des letzteren würde also aus den galvanischen Bestimmungen um mehrere Zehntausendstel grösser hervorgehen. Ein Vergleich mit einer Tangentenbussole von sehr grossem Durchmesser, etwa wie die von Hrn. F. Kohlrausch beschriebene²⁾, würde diese Frage am besten entscheiden.

Weit weniger gut ist die Uebereinstimmung der einzelnen Werthe von l , und man möchte vermuthen, dass in der zweiten Messung ein Versehen vorgekommen sei. Berücksichtigt man aber, dass, wie die Aufstellung der Fehlergleichung ergiebt, procentische Fehler in p und p' mit 2,5-fachem, solche in e und e' sogar mit neun- und achtfachem

1) Vgl. hierüber auch Dorn, Wied. Ann. 36. p. 33. 1889.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 35. p. 700. 1888. Hrn. Kohlrausch's Erfahrungen, der seine grosse Tangentenbussole von etwa 80 cm Halbmesser mit einer kleinen aus 0,4 cm dickem Kupferreif von 20 cm Halbmesser direct verglich, würden freilich nicht für die Bejahung der obigen Frage sprechen.

Beträge als procentische Fehler in l auftreten, so sieht man, dass eine ungünstige Summirung der Beobachtungsfehler leicht Abweichungen von 0,1—0,2 Proc. in den Werthen von l bewirken kann.

Trotzdem ist es nicht möglich, dass der bedeutende Unterschied zwischen galvanischer und geometrischer Messung, der bei allen Einzelmessungen in derselben Richtung auftritt, in Beobachtungsfehlern seinen Grund habe.¹⁾ Vielmehr scheint derselbe auf eine Ungenauigkeit der Theorie hinzuweisen.

l ist bisher kurzweg als Länge des Solenoids bezeichnet worden; in Wirklichkeit bedeutet es, in den Gleichungen 1—10, die der galvanischen Ausmessung zu Grunde liegen, wie aus ihrer Ableitung hervorgeht²⁾, die Entfernung derjenigen Kreisflächen vom Durchmesser $2r$, welche mit magnetischen Massen von der Flächendichte iN/l belegt dieselbe Fernwirkung ausüben, wie das vom Strom i durchflossene Solenoid. Die Theorie nimmt an, dass die erwähnten Flächen mit den Endflächen des Solenoides zusammenfallen; die obigen Messungen zeigen, dass sie, wenigstens in unserem Falle um 0,36 Proc. weiter voneinanderliegend, anzunehmen sind.

Es ist aber der letztdefinierte Werth von l , welcher bei den absoluten Maassbestimmungen in die Berechnung der Inductions- und Kraftwirkungen von Stromspulen eintritt, und der dabei diesen Berechnungen zu Grunde zu legen ist.

Es scheint mir nun sehr bemerkenswerth, dass der von Hrn. Roiti auf Grund der geometrischen Ausmessungen gefundene Werth des Verhältnisses Ohm / Quecksilbereinheit (1,0590) bei Benutzung der galvanisch bestimmten Werthe von l und r in 1,0635 übergeht und dadurch in weit bessere Uebereinstimmung mit denjenigen neueren Bestimmungen jener Grösse kommt, in welche statt der geometrischen Dimensionen von Drahtspulen nur der Halbmesser einfacher Tan-

1) Er kann auch nicht durch einen etwaigen Magnetismus des Marmercylinders veranlasst sein; da derselbe wie auch der Marmor der Tangentenbussole nahezu unmagnetisch ist (vgl. Roiti, l. c. p. 102).

2) Vgl. Maxwell, l. c. § 676.

gentenbussolen eintritt, wie die von F. Kohlrausch¹⁾ (1,0632) und Dorn²⁾ (1,0624), oder bei denen Fehler in der Ausmessung von Drahtspulen nur sehr geringe Fehler im Endresultat bedingen, wie die von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick in Verbindung mit der von Glazebrook, Dodds und Sargent (1,0628).³⁾

Hr. Himstedt⁴⁾ fand nach der gleichen Methode, wie Hr. Roiti ebenfalls einen kleinen Werth: 1,0601, allerdings mit einer Unsicherheit von 0,15 Proc. wegen Aenderung seiner Neusilbernormalen.⁵⁾

Hr. Lorenz fand 1,0593⁶⁾ nach seiner Methode, die von der Roiti'schen gänzlich verschieden ist, und nur darin mit ihr übereinstimmt, dass die Länge eines Solenoids in derselben Weise in das Endresultat eintritt. Eben diese Uebereinstimmung veranlasste mich hierin den Grund der gleichen Abweichung ihres Resultates von denen anderer Beobachter zu suchen und die mitgetheilten älteren Messungen in der angeführten Weise neu zu berechnen.

In die Ohmbestimmung Hrn. Wuilleumier's⁷⁾ (nach der electrodynamischen Methode von Lippmann), sowie in die Bestimmungen des electrochemischen Aequivalents von Mascart⁸⁾ und von Pellat und Potier⁹⁾ mit den Stromwagen nach Mascart und Pellat¹⁰⁾ treten ausser der Länge eines gestreckten Solenoids auch noch die Dimensionen kürzerer Spulen ein; die dadurch bedingten Fehler können sich theilweise aufheben und es lässt sich die am Endresultat anzubringende Correction nicht ohne Weiteres angeben.

Bei Hrn. Pellat's Wage besteht die kleine Spule, deren

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 35. p. 700. 1888.

2) Dorn, Wied. Ann. 36. p. 22. 1889.

3) Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. 174. p. 290. 1883. Glazebrook, Dodds u. Sargent, ebenda p. 223.

4) Himstedt, Wied. Ann. 26. p. 547. 1885.

5) Himstedt, Wied. Ann. 31. p. 617. 1887.

6) Lorenz, Wied. Ann. 25. p. 1. 1885.

7) Wuilleumier, Compt. rend. 106. p. 1590. 1888.

8) Mascart, Journ. de phys. (2) 1. p. 109. 1882; 3. p. 283. 1884.

9) Pellat und Potier, Lum. El. 32. p. 88. 1889; Beibl. 13. p. 571. 1889.

10) Pellat, Journ. de phys. (2) 6. p. 175. 1887.

Durchmesser genau bekannt sein muss, wenigstens nur aus einer Drahtlage, sodass der Fehler der geometrischen Ausmessung hier verhältnissmässig klein sein wird. Die damit gemessene Stromstärke ist der Quadratwurzel aus der Länge eines Solenoids proportional, wird also auf Grund der geometrischen Ausmessung zu klein angenommen werden; das electrochemische Aequivalent muss folglich zu gross ausfallen. In der That finden Pellat und Potier für Silber 0,011192 [$\text{cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2}$] im Mittel gegen 0,011183 nach F. und W. Kohlrausch und 0,011179 nach Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick.

Würzburg, September 1890.

**XV. Bemerkungen zu dem Verfahren von
O. Tumlirz: Zur Bestimmung des Widerstandes
einer galvanischen Säule;
von F. Uppenborn.**

Auf p. 527 des 37. Bandes dieser Annalen finde ich ein Verfahren zur Bestimmung des Widerstandes einer galvanischen Säule von O. Tumlirz angegeben und möchte mir erlauben, darauf aufmerksam zu machen, dass das Verfahren, den inneren Widerstand einer Stromquelle aus dem Spannungsabfall zu berechnen, welcher eintritt, wenn dieselbe durch einen bekannten äusseren Widerstand geschlossen wird, in einer ausserordentlich grossen Anzahl Variationen bekannt ist. Es ist aber gleichfalls bekannt, dass diese Methoden sammt und sonders falsche oder doch wenigstens unbestimmte Resultate liefern. Es sind zwei Ursachen vorhanden, welche die Resultate der Messung zu verfälschen trachten. Die eine dieser Ursachen ist die Polarisirung, die andere ist die Abhängigkeit des inneren Widerstandes eines galvanischen Elementes von der Stromstärke, welche sie aussendet. Im Nachstehenden will ich für beide Dinge typische Beispiele vorführen. Bekanntlich eignet sich die Zink-Eisen-Kette mit Schwefel-, resp. Salpetersäure sehr gut zur Hervorbringung kräftiger Ströme, weil sie sowohl geringe Polarisirung wie geringen inneren Widerstand besitzt. Nachstehend gebe ich die Resultate von Messungen an einer solchen Batterie, welche ich im März 1885 veröffentlicht habe. Die Messungen wurden in der Weise durchgeführt, dass die Stromstärke, welche die Batterie aussandte, durch ein Deprez-Galvanometer, die Klemmenspannung durch ein Torsionsgalvanometer von Siemens und Halske gemessen wurde. Die electromotorische Kraft der Batterie von 40 Elementen ergab sich zu 71,5 V. = 1,79 V. per Element. Nimmt man die electromotorische Kraft der Batterie als constant an, so ergibt sich der innere Widerstand $= (E - A) / J$.

	J	Δ	$(E - \Delta)/J$	$J\Delta$	Δ/J
1)	0 A.	71,5 V.	—	0 V.A.	$\infty \Omega$
2)	7,5 "	52,5 "	2,54 Ω	394 "	7,0 "
3)	8 "	51,0 "	2,56 "	408 "	6,38 "
4)	8,8 "	49,0 "	2,56 "	431 "	5,57 "
5)	10,6 "	47,3 "	2,3 "	501 "	4,47 "
6)	15,0 "	38,5 "	2,2 "	577 "	2,57 "
7)	16,5 "	36,0 "	2,15 "	594 "	2,17 "
8)	19,0 "	30,4 "	2,16 "	578 "	1,6 "
9)	22,5 "	25,0 "	2,06 "	562 "	1,11 "
10)	30,0 "	9,2 "	2,07 "	226 "	0,31 "

Der Widerstand der Batterie betrug also bei einer Stromstärke von 30 A. um 20 Proc. weniger als wie etwa bei 8 A. Es mag noch bemerkt werden, dass die Temperatur der Batterie während der ganzen Zeit als genügend constant angenommen werden kann. Ich habe noch weiterhin das Product $J\Delta$ und den Quotienten Δ/J angegeben. Trägt man $J\Delta$ graphisch auf, so zeigt sich, dass die Batterie im Maximum etwa 600 V.-A. leisten kann. Es ergibt sich ferner, dass dieses Maximum einem äusseren Widerstand von 2,17 Ω entspricht. Der zugehörige innere Widerstand der Batterie (vgl. Versuch Nr. 7) beträgt 2,15 Ω . Die Uebereinstimmung dieser Werthe, welche der Theorie nach gleich sein sollten, ist eine gute. Ganz anders fallen derartige Messungen aus, wenn sie an Elementen mit grosser Polarisation angestellt werden. Hierbei zeigt sich die Klemmenspannung so ausserordentlich unbeständig, dass Schwingungsgalvanometer, von welchen Hr. Tumlriz spricht, für derartige Untersuchungen überhaupt nicht verwendbar sind. Einige Beobachtungsergebnisse mögen dies erläutern. Ein Element, dessen innerer Widerstand nach der von Kohlrausch angegebenen Methode unter Benutzung von Wechselströmen und Telephon zu 0,53 Ω bestimmt wurde, wurde mit verschiedenen Widerständen geschlossen und sowohl die Klemmenspannung kurz vor wie kurz nach Einschaltung des Widerstandes mittelst eines Spiegelgalvanometers von 100 000 Ω Widerstand und einer Empfindlichkeit von genau 100 Scalentheilen per Volt bestimmt. Es zeigte sich, dass die Klemmenspannung wenigstens bei den geringeren Beanspruchungen des Elementes mit der Dauer des Stromschlusses anwuchs, während ja im allgemeinen bekanntlich das Umgekehrte der Fall zu sein pflegt. Nachstehend die Resultate:

Electrom. K.	Schliessungs- widerstand	Klemmenspannung	Berechn. innerer Widerstand
1,01 V.	500 Ω	{ Anfangswerth 0,866 V. Endwerth 0,965 „	80 Ω 20,85 „
1,01 „	100 „	{ Anfangswerth 0,875 „ Endwerth 0,940 „	14,9 „ 7,45 „
1,00 „	10 „	{ Anfangswerth 0,628 „ Endwerth 0,853 „	5,9 „ 1,75 „
1,00 „	4,3 „	{ Anfangswerth 0,746 „ Endwerth 0,767 „	1,44 „ 1,28 „
1,00 „	0,91 „	Anfangswerth 0,173 „	4,37 „

Diese Beobachtungsreihe zeigt deutlich die Wirkung der beiden verfälschenden Ursachen. Denn während auch der kleinste der berechneten Werthe den Widerstand des Elementes um weit über 100 Proc. zu hoch erscheinen lässt, zeigt sich doch auch andererseits die Abnahme des scheinbaren Widerstandes mit anwachsender Stromstärke. Bei einer gewissen Stromstärke nimmt indessen der scheinbare Widerstand wieder zu, wie die letzte Beobachtung zeigt. Aehnliches habe ich an einer grossen Anzahl galvanischer Elemente beobachtet. Es ist aus dem Angeführten wohl ersichtlich, dass es nur in den seltensten Fällen gelingen wird, mit dem besprochenen Verfahren, besonders wenn man den Schliessungswiderstand = 1 Ω macht, für den inneren Widerstand einen Werth zu finden, welcher dem wahren Werth auch nur annähernd entspricht.

**XVI. Graphische Tafel zur Bestimmung der Correction des Barometerstandes, welche bei der Reduction auf 0° wegen der Temperatúrausdehnung des Quecksilbers und des Maassstabes nöthig ist;
von R. Mehmk e.**

(Hierzu Taf. VII.)

Der Gebrauch numerischer Tafeln mit zwei Eingängen für Functionen zweier Veränderlichen hat immer etwas Lästiges, wenn bei jeder Veränderlichen interpolirt werden muss. Da bei graphischen Tafeln nicht allein diese Interpolationen in Wegfall kommen, sondern auch — mitunter auf kleinerem Raume — eine grössere Uebersichtlichkeit und Anschaulichkeit erzielt werden kann, als bei numerischen Tafeln, so verdienen erstere in zahlreichen Fällen den Vorzug vor letzteren. Ich habe mehrere der Tabellen, welche dem Leitfaden der praktischen Physik von F. Kohlrausch angehängt sind, nach einer neuen Methode in graphische Tafeln umgewandelt und erlaube mir nun, den Physikern eine derartige Tafel¹⁾ vorzulegen, von welcher man, wie ich hoffe, beim Gebrauch finden wird, dass dieselbe ein weit schnelleres und bequemerer Arbeiten gestattet, als die entsprechende numerische Tafel. Die Grundsätze, nach welchen Tafeln dieser Art construirt werden können, gedenke ich an anderem Orte mitzuthellen.

Die linke Hälfte der Tafel ist den Maassstäben aus Messing, die rechte denjenigen aus Glas gewidmet. Man sieht auf den senkrechten Linien aussen Theilungen für die Barometerstände, innen solche für die Temperaturen. Die Theilungen für die gesuchten Correctionen (die bekanntlich abgezogen werden müssen) befinden sich auf den schiefen Linien. Ist nun z. B. der Barometerstand $b = 753$ mm, die

1) Ein für denselben Zweck bestimmtes, aber auf ganz anderen Grundsätzen beruhendes Täfelchen findet man in dem ausgezeichneten Werke von Vogler, Anleitung zum Entwerfen graphischer Tafeln, p. 112, Fig. 36, Berlin 1877.

Temperatur $t = 19^{\circ}$ gegeben und handelt es sich um einen Maassstab aus Messing, so sucht man auf den betreffenden Theilungen der linken Tafelhälfte die jenen Werthen entsprechenden Punkte auf und verbindet sie durch eine gerade Linie. An dem Schnittpunkte der letzteren mit der linksseitigen schiefen Theilung wird man alsdann die gesuchte Correction ablesen können. Sie beträgt in obigem Beispiele 2,32 mm. Natürlich werden diese geraden Linien nicht wirklich gezogen, sondern man benutzt einen Glas- oder Glimmerstreifen, auf dessen Unterseite eine feine Linie eingeritzt ist. Es können beim Einstellen noch Zehntelmillimeter, bez. Zehntelgrade, beim Ablesen Hundertstelmillimeter berücksichtigt werden.

Die zu Grunde gelegten Formeln sind:

Correction bei einem Messingmaassstabe	$-0,0_3162 \text{ } b t,$
„ „ „ Glasmaassstabe	$-0,0_3173 \text{ } b t.$
(Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers	$0,0_3181$
„ „ Messings	$0,0_419$
„ „ Glases	$0,0_68).$

Darmstadt, 10. Juni 1890.

**XVII. *Erwiderung auf Hrn. Ostwald's Kritik:
„Ueber die veränderliche Leitfähigkeit des destil-
lirten Wassers“; von Emanuel Pfeiffer.***

Unter obigem Titel¹⁾ veröffentlicht Hr. Ostwald eine Reihe von Bemerkungen, in denen er seine „Erklärung“ der Depressionserscheinungen in der Leitungsfähigkeit reinen Wassers — welche von mir in einer früheren Arbeit²⁾ genauer untersucht wurden — vertheidigt und meine Einwände dagegen³⁾ zu entkräften sucht. Hierauf erlaube ich mir, Folgendes zu entgegnen.

Ein Passus auf p. 545 meiner eben citirten Arbeit lautet: „Zur Speisung desselben (nämlich des Destillirapparats) wurde bereits destillirtes Wasser, das ich aus einem chemischen Laboratorium bezog, verwendet.“ Mit dieser Bemerkung wird *der grösste Theil der jüngsten Kritik des Hrn. Ostwald gegenstandslos*, wie sich bei Betrachtung der einzelnen Punkte derselben ergibt.

1) Da das Destillat, wenn die Depressionen durch freiwillige Abgabe von Kohlensäure erklärt werden sollen, ca. 30 mg pro Liter Wasser abzugeben hat, so ist hierfür bei Anwendung gewöhnlicher Gebrauchswässer, welche 100 bis 1000 mg halbgebundene und freie Kohlensäure im Liter enthalten, wenigstens die Möglichkeit vorhanden. Gleichwohl möchte ich nebenbei betonen, dass ich der Behauptung des Hrn. Ostwald, der ganze Kohlensäuregehalt des Speisewassers müsse sich bei continuirlichem Betrieb im Destillat vorfinden, nicht beipflichten kann, vielmehr annehme, dass ein Theil, vom Wasser unabsorbirt, aus dem Apparat getrieben wird. Im vorliegenden Falle jedoch war der Betrieb nicht continuirlich und das „Rohmaterial“ bereits destillirtes Wasser, im Durch-

1) Ostwald, Wied. Ann. 40. p. 735. 1890.

2) Pfeiffer, Wied. Ann. 37. p. 539. 1889.

3) Pfeiffer, Wied. Ann. 39. p. 475. 1890.

schnitt von der Leitungsfähigkeit $\lambda = 3 (\times 10^{-10}$ für $Hg = 1$), d. h. ein bereits sehr reines Wasser. Sollte man selbst bei diesem Gebrauchswasser noch die nöthige Kohlensäuremenge als gegeben annehmen, so erwähne ich, dass dessen — nach Hrn. Ostwald — so bedeutender Kohlensäuregehalt, der ja im Wesentlichen aus freier Kohlensäure bestehen müsste, bei mir schon vor der neuen Destillation zum Entweichen Gelegenheit hatte, indem das Wasser in nicht hermetisch verschlossenen Flaschen mindestens wochen-, ja meist monatelang vor dem Gebrauch in meinem Laboratorium aufgestellt war. Ferner wurde die Destillation stets, wenn auch nicht mit Rücksicht auf die Kohlensäure, so eingerichtet, dass das erste und letzte Viertel der Füllung nicht benutzt, sondern nur die dazwischen liegende Hälfte zur Verwendung aufgefangen wurde. Die Reste von Kohlensäure im Gebrauchswasser waren also im wesentlichen sicher schon vor dem Beginn des Auffangens ausgetrieben. Dass unter solchen Umständen die im Destillat event. vorhandenen Spuren von Kohlensäure zur Erklärung der Depression nicht genügen, ist klar, und muss ich deshalb noch immer behaupten, dass „wenigstens bei meinen Versuchen“ die Ostwald'sche Erklärung nicht richtig sein kann. Auch das reinste destillirte Wasser liefert, nach Ablauf der Depression wieder destillirt, stets wieder Wasser mit ausgeprägter Depression, wovon sich Jeder, der einen Destillirapparat besitzt, sofort überzeugen kann.

2) Als einen Einwand gegen Hrn. Ostwald's Erklärung führte ich die Thatsache an, dass sich in einem mit Fliesspapier zugebundenen Gefäss die Depression voll ausbildet, während dieselbe durch hermetischen Verschluss mit eingeriebenem Glasstöpsel völlig hintangehalten wird, auch dann, wenn genügend grosse Lufträume zur Aufnahme der Kohlensäure im Gefäss vorhanden sind. Ich nahm in beiden Fällen zwei 6-Literflaschen, die ich zur Hälfte füllte. Um von der nach Hrn. Ostwald ungefähr zu erwartenden Depression in der geschlossenen Flasche eine Vorstellung zu erhalten, berechnete ich sie mit Zugrundelegung des Henry'schen Gesetzes auf die Hälfte der anderen. Wenn Hrn. Ostwald's Widerlegung darauf beruht, dass er „die unbedingte Geltung

des Absorptionsgesetzes im vorliegenden Falle“ bezweifelt, wiewohl hier doch in Anbetracht der zur Erklärung erforderlichen beträchtlichen Kohlensäuremengen (17 ccm auf 1 l Wasser) von den „letzten Antheilen eines absorbirten Gases“ nicht wohl die Rede sein kann, so ist damit die eigentliche Streitfrage gemieden. Denn auf die genaue Grösse der zu erwartenden Depression kommt es nicht an; in beiden Fällen ist nach Hrn. Ostwald eine Depression zu erwarten, in Wirklichkeit tritt sie nur bei dem offenen Gefäss auf, im geschlossenen steigt sogar die Leitungsfähigkeit etwas, dem bekannten Einfluss der aufgelösten Gefässsubstanz entsprechend. *Mein Einwand ist also nicht widerlegt.* Ich füge noch bei, dass die Depression auch in verschlossenem Gefäss sich sofort andeutet, wenn man den Glasstöpsel nur auf ganz kurze Zeit lüftet, etwa um eine kleine Probe aus dem Gefäss zu entnehmen.

3) Da meinen nächsten Einwand Hr. Ostwald selbst als im Widerspruch mit seiner „Erklärung“ bezeichnet, so kann ich sofort übergehen auf:

4) Die weitere Behauptung des Hrn. Ostwald, dass die Depressionen durch Zugabe einer Basis zum Rohmaterial hintangehalten werden können. Dass 4 g Aetzbaryt zum Binden der in 6 l reinen destillirten Wassers vorhandenen Kohlensäure nicht blos genügen, sondern sogar bedeutend zu viel sind, ist klar, ich nahm nur aus dem Grunde so grosse Mengen, um eventuellen Einwänden zu begegnen. Die gegebenen Zahlen beweisen schlagend, dass genügender Zusatz von Aetzbaryt die Depression nicht zum Verschwinden bringt. Hr. Ostwald stösst sich weiter an dem Satze, dass ich mich durch Anwendung von Curcumapapier von der Anwesenheit freier Basis vor und nach der Destillation überzeugte. In meinem Falle ist dieser Schluss gewiss berechtigt, allein selbst bei gewöhnlichen Verbrauchswässern wäre obiger Schluss richtig gewesen, denn es trat vor und nach der Destillation kräftige Farbenreaction ein, während gelöste Carbonate der alkalischen Erden nur schwach auf Curcupapier wirken. Die von mir verwandte Sorte zeigt diese schwache Reaction kaum merklich an, ich hätte dazu eines empfindlicheren Präparates bedurft.

5. Hr. Ostwald hat aus den letzten Sätzen meiner ersten Entgegnung entnommen, dass ich über mangelhaftes Functioniren meines Destillirapparates *klage*. Im Gegentheil bin ich mit seinen Leistungen sehr zufrieden; das Wasser, welches er lediglich bei aufmerksamer Bedienung, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln, lieferte, ergab Werthe bis herab zu $\lambda = 0,66$ bei 10° . Zum Vergleich erwähne ich, dass die tiefste von Kohlrausch vor seiner letzten Arbeit¹⁾ erreichte Zahl $\lambda = 0,72$ bei 22° betrug, während ihn die letzte, allerdings mit besonderer Sorgfalt und ganz speciellen Anordnungen durchgeführte Arbeit bis herab zu $\lambda = 0,25$ bei 12° führte. Mein Apparat ist so gebaut, dass er mindestens ebenso gut, wie jeder andere Destillirapparat gewöhnlicher Construction „das Mitreissen von Flüssigkeitströpfchen“ hintan hält. Letzteres scheint Hr. Ostwald aus meiner Angabe gefolgert zu haben, dass bei der zweiten Destillation²⁾, bei welcher 4 g Aetzbaryt zugesetzt wurden, das Destillat den Werth $\lambda = 9$ besass. Wenn ich dies als sehr unrein bezeichnete, so ist dies natürlich nur relativ zu dem sonst vorzüglichen Wasser des Destillirapparates gemeint; es ist immer noch so rein, dass es zu den weitaus meisten Zwecken völlig genügend wäre. Zum Vergleich füge ich an, dass für die Münchener Wasserleitung sich der Werth $\lambda = 360$ ergibt, sodass obiges „sehr unreine“ Wasser dem letzteren gegenüber ungefähr 40 Mal reiner ist. Ich halte es auch beim besten Destillirapparat nicht für auffallend, wenn die Reinheit des Destillates mit der Reinheit des Gebrauchswassers wächst; ohne gleich zu mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen seine Zuflucht zu nehmen, ist es denkbar, dass im aufsteigenden Dampfstrom neben den kleinsten Theilchen des Wassers auch solche der Verunreinigungen mitgeführt werden und hängt dann die schwankende Reinheit des Destillates mit der Thatsache der Destillation und nicht mit Constructionsfehlern des Apparates zusammen. Die Verunreinigung des Gebrauchswassers war aber bei der zweiten Destillation schon sehr bedeutend. Der

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 24. p. 48. 1885.

2) Pfeiffer, l. c. p. 479.

nur relativ gemeinten Unreinheit des Destillates entsprechend, ist dann auch das „Reinigen“ meines Destillirapparats aufzufassen.

Durch die Ostwald'sche Erklärung sind also meine Einwände nicht widerlegt.

München, im October 1890.

XVIII. *Erste Darstellung des künstlichen Ultramarins; von F. Wolf.*

Das künstliche Ultramarin wurde nach den bisherigen Angaben der Fachliteratur 1822 von Genelin erfunden und 1828 von Guimet zuerst in grösseren Mengen gewonnen. Die Acten der Königl. sächs. Porzellanmanufaktur zu Meissen lassen aber zweifellos ersehen, wie in Nr. 107 der „Wissenschaftlichen Beilage der Leipziger Zeitung“ von mir ausgeführt ist, dass dem Arcanisten genannter Fabrik, Friedrich August Köttig, das Verdienst gebührt, künstliches Ultramarin im Jahre 1828 selbständig erfunden und unabhängig von Guimet in demselben Jahre ein Verfahren ausfindig gemacht zu haben, nach welchem sich die Herstellung der Farbe im grossen betreiben liess. Anfang 1829 wurde die Ultramarinfabrik der Porzellanmanufaktur eröffnet, welche daher als die älteste in Deutschland zu gelten hat. Köttig erfand die Farbe bei Versuchen über Erlangung einer bleifreien Glasur für irdene Geschirre, welche er im Auftrage des Ministeriums anzustellen hatte. Köttig's Verdienste mussten den Fachschriftstellern unbekannt bleiben, weil das Herstellungsverfahren der Farbe als Eigenthum und Geheimniss der Fabrik galt und die Farbe ausserdem laut Königl. Verordnung „künstliches Lasursteinblau“ heissen musste, um einer Verwechselung mit dem aus Kobalterzen bereiteten „sächsischen Ultramarin“ vorzubeugen.

Meissen, im October 1890.

**XIX. Nachtrag zu der Abhandlung:
Ueber die Ausbildungszeit der electromotorischen
Kraft Quecksilber | Electrolyt; von F. Paschen.**

Die in der bez. Abhandlung (s. p. 801) aus den Beobachtungen berechneten Werthe der Ladungsfuction $f_{(r)}$ selber hängen wesentlich ab von der Gültigkeit der Annahme über die mittlere Ladung. Setzte diese sich in anderer Weise aus den Elementarladungen zusammen, so würden die Formeln und damit die Werthe von $f_{(r)}$ andere. Sie bleiben aber nur dann mit der Erfahrung in Uebereinstimmung, wenn sie die mittlere Ladung als eindeutige Function von r ergaben.

Ich habe in folgender Weise versucht, die bezeichnete Annahme unter ähnlichen Verhältnissen, für welche sie gelten soll, zu controliren: Seien S_1 und S_2 zwei in den gleichen Electrolyten ganz eintauchende Quecksilberstrahle, F_1 und F_2 die Grössen ihrer benetzten Flächen ($F = 2r \cdot l \cdot \pi$; $r = \text{Rad.}$, $l = \text{Länge bis zum Zerreisepunkt}$) e_1 und e_2 ihre Ladungen. Nach metallischer Verbindung der zwei Strahle müsste ihre mittlere Ladung e dann nach unserer Annahme sein:

$$e = \frac{F_1 \cdot e_1 + F_2 \cdot e_2}{F_1 + F_2}.$$

Die in HCl-Lösungen erhaltenen Resultate sind:

Nr.	$\frac{1}{\pi} F_1 \text{ mm}^2$	$e_1 \text{ Dan.}$	$\frac{1}{\pi} F_2 \text{ mm}^2$	$e_2 \text{ Dan.}$	$e \text{ Dan.}$	
					beob.	ber.
1	0,249	0,2532	0,429	0,2618	0,2582	0,2586
2	0,100	0,2058	0,422	0,2631	0,2474	0,2521
3	0,378	0,2827	0,420	0,2715	0,2748	0,2768
4	0,175	0,2052	0,083	0,1584	0,1851	0,1901
5	0,426	0,2124	0,049	0,1416	0,1883	0,2052

Die beobachteten mittleren Ladungen e sind sämmtlich etwas kleiner als die berechneten.

Bei diesen Beobachtungen stört eine nicht zu umgehende Fehlerquelle; die Länge des Strahles ist mit bedingt durch die Oberflächenspannung seiner Grenzfläche, welche nach

Lippmann mit der hier herrschenden electrischen Differenz variirt. Polarisirt man diese Strahlen, so verlängern oder verkürzen sie sich momentan und in regelmässiger Weise, je nach der Grösse ihrer Ladung, den capillarelectrischen Eigenschaften ihrer Trennungsfläche und der Grösse und Richtung der polarisirenden Kraft. Soweit ich dieses Verhalten untersucht habe (in Lösungen von H_2SO_4 und HCl), scheint es in der zu erwartenden Weise einzutreten. In concentrirter H_2SO_4 ist der Strahl *et. par.* fast doppelt so lang, wenn er mit der grossen Fläche des abgeflossenen Quecksilbers verbunden wird, als wenn er zur Ladungslosigkeit polarisirt ist. Die Erscheinungen zeigen sich auch in Lösungen, wo das Capillarelectrometer versagt (z. B. ZnSO_4). Der isolirte Strahl gibt durch seine Länge die seiner Ladung entsprechende Oberflächenspannung selber an.

Verbindet man nun, wie oben beschrieben, zwei Strahlen von verschiedenen Ladungen, so entsteht zwischen ihnen ein localer Polarisationsstrom, der ihre Längen modificirt und dadurch die Genauigkeit der obigen Messungen beeinträchtigt.

Namenregister zum Jahrgang 1890.

A.

- Angström, K., Absorption der Wärmestrahlen durch die Atmosphäre 39, 267. — Strahlung der Sonne 39, 294.
 Argyropoulos, T., Oscillationen eines weissglühenden Platindrahtes durch Stromunterbrechungen 41, 503.
 Arons, L., Elektrisch polarisirte Platinspiegel 41, 473.
 Auerbach, F., Luftverdünnung bei den Kolbenluftpumpen 41, 364.

B.

- Bender, C., Brechungsexponenten normaler Salzlösungen 39, 89.
 Bindel, K., Uebersättigte Salzlösungen 40, 370.
 Blasius, E., Verdampfung 40, 691. — Geometrische Krystallographie 41, 538.
 du Bois, H. E. J. G., Kerr's magnetooptisches Phänomen 39, 25.
 du Bois, H. E. J. G., u. H. Rubens, Brechung und Dispersion des Lichtes in Metallen 41, 507.
 Boltzmann, L., Hertz'sche Versuche 40, 399.
 Braun, F., Deformationsströme 39, 159. — Tropfelectroden 41, 448. — Comparator 41, 627.

C.

- Christiansen, C., Atmolytische Strömung der Gase 41, 565.
 Classen, H., Funken zu den Hertz'schen Versuchen 39, 647. 648.
 Cohn, E., Systematik der Electritätslehre 40, 625.
 Cohn, P., Nachwirkungsänderungen des Widerstandes hartgezogener Drähte 41, 71.

D.

- Donle, W., Dielectricitätsconstanten 40, 307. — Quermagnetisirung dünner Stahllamellen 41, 288.
 Drude, P., Optische Constanten der Metalle 39, 481. — Absorptioncoefficienten von Krystallen 40, 665. — Stehende Lichtwellen und Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes 41, 154. — Reflexion und Brechung von Schallwellen 41, 759.

E.

- Ebert, H., Spectrum des Zodiakallichtes 41, 339. — Schlammvulkane und Mondringgebirge 41, 351.
 Edler, J., Strahlung und Absorption der Wärme durch Glimmerplatten 40, 531.
 Eichhorn, A., Vocalsirene 39, 148.
 Eichhorn, W., Wärmeleitung der Gase 40, 697.
 Elsas, A., Elektrische Wellen 41, 833.
 Elster, J., und H. Geitel, Ozonbildung an glühenden Platinflächen und Leitungsvermögen ozonisirter Luft 39, 921. — Hemmender Einfluss des Magnetismus auf Entladungen 39, 332. 41, 166. — Natriumamalgam bei lichtelectrischen Versuchen 41, 162.

F.

- Feussner, K., Normalwiderstände 40, 139.
 Fromme, C., Polarisation von Platinelectroden in Schwefelsäure 39, 187.

G.

- Galitzine, B., Dalton'sches Gesetz 41, 588. 770.

Geitel, H., s. J. Elster.

Gill, J., Wärmewirkungen des Stromes 40, 115.

Gockel, A., Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft mit der Temperatur 40, 450.

Graetz, L., Electricitätsleitung fester und geschmolzener Salze 40, 18.

Gross, G., Diffusion der Gase 40, 424.

Gruner, P., Homogenität des Stahles 41, 334.

H.

Hallwachs, W., Lichtelectrische Erregung 40, 332. 338. 343.

Hankel, W. G., Galvanische Kette 39, 369.

v. Helmholtz, H., Energie der Wogen und des Windes 41, 641.

v. Helmholtz, R., u. F. Richarz, Dampfstrahl und Dissociation der Gase 40, 161.

Hertz, H., Grundgleichungen der Electrodynamik für ruhende Körper 40, 577. — Grundgleichungen der Electrodynamik für bewegte Körper 41, 369.

Heydweiller, A., Durchgang der Electricität durch Gase. Entladungspotentialgefälle 40, 464. — Funkenentladung des Inductoriuns 40, 727. — Ausmessung langer Drahtspulen 41, 876.

Himstedt, F., Electrodynamische Wirkung bewegter Dielectrica 40, 720. — Messung starker galvanischer Ströme 41, 871.

K.

Kalischer, S., Telephon und permanenter Magnetismus 41, 484. — Ausbreitung des Schalles 41, 756.

Kayser, H., u. C. Runge, Spectren der Alkalien 41, 302.

Kolářek, F., Electromagnetische Lichttheorie 39, 236. — Aërodynamische Gleichungen und erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 41, 151.

König, R., in Paris. Stösse und Stosstöne 39, 395. — Klänge mit ungleichförmigen Wellen 39, 403.

v. Kowalski, J., Elasticität und Festigkeit des Glases bei höheren Temperaturen 39, 155.

L.

Lecher, E., Electricische Resonanzerscheinungen 41, 850.

Lehmann, O., Tropfbarflüssige Krystalle 40, 401. — Krystallinische Flüssigkeiten 41, 525.

Lenard, Ph., Leitungswiderstand von Wismuthdraht im Magnetfelde 39, 619.

v. Lepel, F., Gleitende Funken 39, 361.

Liebisch, Th., Thermoelectrische Ströme in Krystallen 39, 390.

Lobach, W., Anomale Rotationsdispersion in Eisen, Kobalt und Nickel 39, 347.

Lommel, E., Curven gleicher Lichtstärke in doppelbrechenden Krystallen 39, 258. — Ultraroths Spectrum 40, 681. — Ultraroths Gitterspectrum 40, 687. — Selbstschatten einer Flamme 41, 135.

M.

Mach, E., u. L. Mach, Interferenz der Schallwellen 41, 140.

Mach, E., u. P. Salcher, Luftstrahlen 41, 144.

Mehmke, R., Correction des Barometerstandes 41, 892.

Merczyng, H., Bewegung von Flüssigkeiten in weiten Röhren 39, 312.

de Metz, G., Compressibilität der Oele und Colloide 41, 663.

Meyer, G., Electromotorische Kräfte zwischen Glas und Amalgamen 40, 244.

Meyer, O. E., Gebirgsmagnetometer 40, 489.

Molenbroek, P., Green'scher Satz 40, 157.

Muraoka, H., Electrisher Rückstand 40, 329.

N.

Neesen, F., Verdampfungs-Calorimeter 39, 131.

Negbauer, W., Drehungsmomente um eine verticale Axe 41, 631.

Neumann, G., s. F. Streintz

O.

Oberbeck, A., Oberfläche bewegter Flüssigkeit 39, 555.

v. Oettingen, A. J., Funkenentladungen des Inductoriums in Luft 40, 74. — Oscillatorische Entladung 40, 83.

Ostwald, W., Leitfähigkeit des destillirten Wassers 40, 735.

P.

Paschen, F., Oberflächenspannung bei Polarisation von Quecksilber in Electrolyten 39, 43. 40, 36. — Tropfelectroden 41, 42. — Electromotorische Kräfte an der Grenzfläche von verschieden concentrirten Salzlösungen 41, 177. — Metallcontactpotentialdifferenz 41, 186. — Electromotorische Kraft Quecksilber Electrolyt 41, 801. 899.

Passavant, H., Siemens'sche Quecksilbereinheit 40, 505.

Pfeiffer, E., Veränderlichkeit frisch zubereiteter Flüssigkeiten 39, 475. — Leitfähigkeit des destillirten Wassers 41, 894.

Planck, M., Electricitäts- und Wärmeerregung in Electrolyten 39, 161. — Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen 40, 561.

Plessner, P., Magnetismus der Salze 39, 336.

Pockels, F., Doppelbrechung durch Druck 39, 440.

R.

Richarz, F., Polarisation von Platinelectroden in Schwefelsäure 39, 67. 201. s. auch R. v. Helmholtz.

Riecke, E., Pyroelectricität des Turmalins 40, 264.

Righi, A., Lichtelectrische Erregung 41, 505.

Ritter, A., Adiabatische Zustandsänderungen 40, 356.

Ritter, R., Hertz'sche Versuche 40, 53. s. auch H. Rubens.

Röntgen, W. C., Electricische Eigenschaften des Quarzes (Fortsetzung) 39, 16. — Electrodynamische Wirkung bewegter Dielectrica 40, 93. — Vorlesungsversuche 40, 109. — Oelschichten auf Wasser 41, 321.

Rubens, H., s. H. E. J. G. du Bois.

Rubens, H., u. R. Ritter, Drahtgitter und electricische Schwingungen 40, 55.

Runge, C., s. H. Kayser.

S.

Sahulka, J., Mechanisches Wärmeäquivalent 41, 748.

Salcher, P., s. E. Mach.

Schiller, N., Zustandsgleichung für Gase 40, 149.

Seyffart, Rotationsdispersion circular polarisirender Substanzen 41, 113.

Sohncke, L., Dicke eines Oeltropfens auf Wasser 40, 345.

Stefan, J., Electricische Schwingungen 41, 400. — Oscillatorische Entladung 41, 421. — Verdampfung und Auflösung 41, 725.

Stradling, G., Elasticitätsmodul 41, 330.

Streintz, F., u. G. Neumann, Secundärelement 41, 97.

T.

Tegetmeier, F., Electrolytische Leitung des Glases und Bergkrystalls 41, 18.

Trötsch, J., Einfluss des Krystallwassers auf die electricische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen 41, 259.

Turnirz, O., Flüssigkeitsreibung 40, 146.

U.

Uppenborn, F., Widerstand einer galvanischen Säule 41, 889.

V.

Voigt, W., Elasticitätsconstanten für Kalkspath 39, 412. — Gleitflächen des Kalkspaths 39, 432. — Elastiche Symmetrie des Dolomits 40, 642. — Zusammenklang zweier einfacher Töne 40, 652. — Elasticitätsconstanten des Turmalins 41, 712.

W.

Waitz, K., Wellenlängen electricer Schwingungen 41, 435.

Walter, B., Polarität des Lichtes bei den Talbot'schen Linien 39, 97. 320.

Wangerin, A., Newton'sche Ringe 40, 738.

- Warburg, E., Einführung von Natriummetall in Geissler'sche Röhren und Kathodengefälle bei Glimmentladung 40, 1. — Galvanische Polarisation 41, 1.
- Wesendonck, K., Spitzenentladungen 39, 577. — Büschelentladungen 40, 481. — Kathodenwiderstand 41, 463.
- Wiechert, E., Electrodynamische Wellen 40, 640.
- Wiedeburg, O., Hydrodiffusion 41, 675.
- Wiedemann, E., Brennspiegel 39, 110. — Inhalt eines Gefäßes nach Al Khāzini und Roger Baco 39, 319. — Lehre vom Sehen 39, 470. — Sehen durch eine Kugel 39, 565. — Farbe des Jodes. Fluorescirende Dämpfe 41, 299.
- Wiener, O., Stehende Lichtwellen und Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes 40, 203.
- Winkelmann, A., Zusammensetzung des Dampfes aus Flüssigkeitsgemischen 39, 1. — Anomale Dispersion gefärbter Gläser 40, 661. — Dielectricitätsconstanten 40, 732.
- Wirtz, K., Wasserdampfcalorimeter 40, 438.
- Wolf, F., Künstlicher Ultramarin 41, 898.

Z.

- Zehnder, L., Dehnung, Torsion und magnetisches Moment 41, 210.





